

## TENT COOPERATION TRE/

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)Date of mailing (day/month/year)  
18 février 2002 (18.02.02)

|  |  |
|--|--|
| To:  |  |
| SUZUKI, Ikuo<br>Atagoyama Bengoshi bldg.<br>6-7, Atago 1-chome<br>Minato-ku, Tokyo 105-0002<br>JAPON |  |

Applicant's or agent's file reference  
1316TS

## IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.  
PCT/JP01/06276International filing date (day/month/year)  
19 juillet 2001 (19.07.01)

1. The following indications appeared on record concerning:

the applicant  the inventor  the agent  the common representative

|                  |                      |                    |
|------------------|----------------------|--------------------|
| Name and Address | State of Nationality | State of Residence |
|                  | Telephone No.        |                    |
|                  | Facsimile No.        |                    |
|                  | Teleprinter No.      |                    |

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

the person  the name  the address  the nationality  the residence

|   |                      |                    |
|---|----------------------|--------------------|
| Name and Address<br>TOKUYAMA DENTAL CORPORATION<br>38-9, Taito 1-chome<br>Taito-ku<br>Tokyo 110-0016<br>Japan | State of Nationality | State of Residence |
|   | JP                   | JP                 |
|   | Telephone No.        |                    |
|   | Facsimile No.        |                    |
| Teleprinter No.   |                      |                    |

3. Further observations, if necessary:

The applicant identified in Box 2 should be included on the record as an additional applicant for all designated States except US.

4. A copy of this notification has been sent to:

|  |  |
|--|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office                   | <input checked="" type="checkbox"/> the designated Offices concerned |
| <input type="checkbox"/> the International Searching Authority             | <input type="checkbox"/> the elected Offices concerned               |
| <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority | <input type="checkbox"/> other:                                      |

|   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland | Authorized officer<br>Susumu KUBO |
| Facsimile No.: (41-22) 740.14.35  | Telephone No.: (41-22) 338.83.38  |



## PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

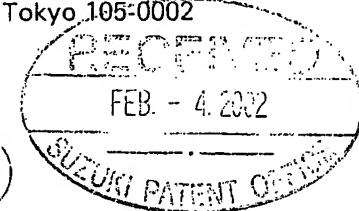
(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

Date of mailing (day/month/year)

24 January 2002 (24.01.02)

To:

SUZUKI, Ikuo  
Atagoyama Bengoshi bldg.  
6-7, Atago 1-chome  
Minato-ku, Tokyo 105-0002  
JAPON



Applicant's or agent's file reference

1316TS

## IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/JP01/06276

International filing date (day/month/year)

19 July 2001 (19.07.01)

Priority date (day/month/year)

19 July 2000 (19.07.00)

Applicant

TOKUYAMA CORPORATION et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:

US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 24 January 2002 (24.01.02) under No. WO 02/05752

## REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

## REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.91.11



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年1月24日 (24.01.2002)

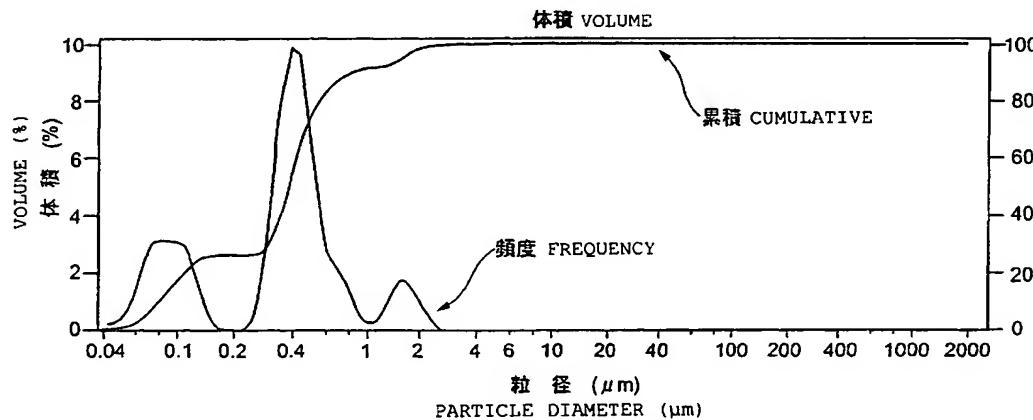
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/05752 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: A61K 6/08  
 (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06276  
 (22) 国際出願日: 2001年7月19日 (19.07.2001)  
 (25) 国際出願の言語: 日本語  
 (26) 国際公開の言語: 日本語  
 (30) 優先権データ:  
   特願2000-219125 2000年7月19日 (19.07.2000) JP  
   特願2001-8449 2001年1月17日 (17.01.2001) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
 トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒  
 745-0053 山口県徳山市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).  
 (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐藤 猛
- (54) 代理人: 鈴木郁男 (SUZUKI, Ikuo); 〒105-0002 東京都  
 港区愛宕1丁目6番7号 愛宕山弁護士ビル Tokyo (JP).  
 (81) 指定国(国内): JP, US.  
 (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
 DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
 — 国際調査報告書  
 2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTO-CURABLE REPARATIVE MATERIAL FOR DENTAL USE

(54) 発明の名称: 光硬化性歯科用修復材料及びその製造方法



WO 02/05752 A1

(57) Abstract: A photo-curable reparative material for dental use, which comprises a polymerizable monomer, an acylphosphine oxide (photopolymerization initiator) and a mixed inorganic filler, characterized in that the mixed inorganic filler comprises (A) amorphous inorganic particles having an average particle diameter of 0.1 to 1  $\mu$ m, (B) spherical inorganic particles having an average primary particle diameter of 0.1 to 5  $\mu$ m, and (C) fine inorganic particles having an average primary particle diameter of 0.1  $\mu$ m or less in respective amounts such that  $\{m_A/(m_B+m_C)\}$  is 0.2 to 3,  $\{m_B/(m_B+m_C)\}$  is 0.5 to 0.99,  $\{m_C/(m_B+m_C)\}$  is 0.01 to 0.5, wherein  $m_A$ ,  $m_B$  and  $m_C$  represent the masses of (A), (B) and (C), respectively. The reparative material has good operability and exhibits high fracture toughness and good surface lubricity when cured.

[統葉有]



---

(57) 要約:

本発明の光硬化性歯科用修復材料は、重合性単量体、アシルフォスフィンオキシド（光重合開始剤）、及び混合無機フィラーを含有するものであり、混合無機フィラーとして(A)平均粒子径0.1・1μmの不定形無機粒子、(B)平均一次粒子径が0.1～5μmの球状無機粒子、及び(C)平均一次粒子径が0.1μm以下の微細無機粒子を、各粒子の質量をそれぞれmA、mB、及びmCとしたときに、{mA/(mB+mC)}が0.2～3、{mB/(mB+mC)}が0.5～0.99、{mC/(mB+mC)}が0.01～0.5となるよう配合した混合フィラーを使用する。本修復材料は操作性が良好で、硬化したときの破壊韌性が高く、しかも表面滑沢性も良好なである。

## 明細書

## 光硬化性歯科用修復材料及びその製造方法

技術分野

本発明は、コンポジットレジン、硬質レジン、インレー、アンレー、クラウン等に使用される光硬化性歯科用修復材料に関する。

背景技術

光硬化性歯科用修復材料とは、重合性単量体、光重合開始剤、及びフィラーを主成分とする光硬化性の複合材料であり、天然歯牙色と同等の色調を付与できることや操作が容易なことから、治療した歯牙を修復するための材料として多用され、近年は、高い咬合圧がかかる臼歯部等の修復にも使用されるようになっている。

しかしながら、当該修復材料は天然歯牙と比較して機械的強度が低く、例えば、インレー、アンレー、クラウン等の歯冠用材料を上記光硬化性歯科用修復材料で作製して歯牙の修復を行った場合、咬合圧が高い場合には、これら歯冠材料の破折が起こることがあった。

すなわち、高い咬合圧がかかる臼歯部等の修復においては、修復後の色調変化が少なく、表面滑沢性に優れると言った審美性に係わる物性が優れていることはもちろんのこと、高い咬合圧に耐え得るような機械的強度が要

求されている。

従来、審美性及び強度の点で優れる光硬化性歯科用修復材料として、比較的大きな平均粒子径を有する無機の球状フィラーと微粉状無機フィラーの混合物を高充填で配合した光硬化性歯科用修復材料が知られている。例えば、特開2000-26226号公報には、無機フィラーと重合性単量体とを含み、更に光重合開始剤としてビスアシルホスフィンオキサイドを含む光硬化性歯科用複合修復材料が開示されている。また、無機フィラーとして、平均粒子径が0.1μmを超える1μm以下の範囲にある略球状無機粒子40～99重量%と平均粒子径が0.1μm以下である無機微粒子60～1重量%との混合物を用いることが記載され、更に該光硬化性歯科用複合修復材料は、環境光に対する安定性が高く操作性が良好で、しかも機械的強度、表面滑沢性、対合歯非摩損性に優れることが記載されている（以下、該修復材料を単に「従来修復材I」ともいう）。

確かに、上記従来修復材Iは、審美性、強度とも優れており、例えば前歯部の修復等においては充分な物性を有していると言える。しかしながら、該従来修復材Iの硬化体の曲げ強度は200MPa以上と高い値を示すが、修復材料の破折に関する重要な物性値である破壊韌性値（KIC）は2.3MPa·m<sup>1/2</sup>程度であり、高い咬合圧がかかる臼歯部等の修復に使用する場合には、必ずしも満足のいくものではなかった。

ところで、臼歯部の修復においては、前歯部に比べて見えにくいことから、多少審美性を犠牲にしても強度や破壊韌性を優先させた修復材を使用したり、表面に露出する部分については審美性に優れる従来修復材Ⅰのような材料を用い、内部については審美性より機械的強度を優先させた光硬化性歯科用複合修復材料を使用するということも考えられる。

そして、このような、審美性より機械的強度を優先させた光硬化性歯科用複合修復材料としては、フィラーとして特定の粒子径を有する不定形無機粒子と、比較的大きな平均粒子径を有する無機の球状フィラーと微粉状無機フィラーの混合物を使用し、該フィラーを高充填で配合したものが知られている。具体的には、特開2000-53519号公報には、光重合開始剤としてビスアシルホスフィンオキサイドを含む光硬化性歯科用修復材料において、無機フィラーとして、平均粒子径1～9μmでかつ粒子径10μm以上の粒子含量が3重量%以下の不定形無機粒子(a)と、平均粒子径が0.1μmを越え5μm以下の略球状無機粒子(b)と、平均粒子径が0.01～0.1μmである微細無機粒子(c)とを、下記条件：

$$m_a / (m_b + m_c) = 0.2 \sim 3$$

$$m_b / (m_b + m_c) = 0.5 \sim 0.99$$

及び

$$m_c / (m_b + m_c) = 0.01 \sim 0.5$$

(但し、 $m_a \sim m_c$  は、それぞれ、前記無機粒子 (a) ~ (c) の質量を示す)

を満足するように配合された混合フィラーを用いることが記載されている。

かかる先行技術に開示されている光硬化性歯科用修復材料（以下、単に「従来修復材Ⅱ」ともいう）から形成される硬化体は、臼歯部の修復材としては実用的に使用できる表面滑沢性を有しており、その曲げ強度及び破壊靭性値は、例えば、それぞれ  $278 \text{ MPa}$ 、及び  $3.2 \text{ MPa} \cdot \text{mm}^{1/2}$  と高いばかりでなく、前記従来修復材Ⅰと同様に環境光に対する安定性が高く操作性が良好であるという特徴を有している。

しかしながら、上記従来修復材Ⅱの表面滑沢性は従来修復材Ⅰの審美性のレベルには達していない。このため、例えば前歯部の修復に際して審美性を良くしようとして（操作の煩雑化を伴う方法であるが）、表面に露出する部分については従来修復材Ⅰを用い、内部については審美性より機械的強度を優先させた従来修復材Ⅱを用いて、クラウン等の歯冠を作製した場合には、歯科の臨床においては従来修復材Ⅱの表面全てを従来修復材Ⅰで被覆できないケースや、微調整のための研削等によって下地が露出してしまうケースがあり、そのような場合には従来修復材Ⅰと従来修復材Ⅱの表面滑沢性の差が明瞭に現われてしまうという問題があることがわかった。

### 発明の開示

そこで、本発明は、前記従来修復材Ⅱの優れた諸特性、特にその良好な破壊靭性や操作性を保持したまま、表面滑沢性を改良することを目的とする。

本発明者らは上記課題を解決すべく、光硬化性歯科用修復材料の機械的特性と表面滑沢性（審美性）について種々検討を行なった。その結果、一般に、前記混合フィラーのような組成のフィラーを含み、カンファーキノン等の歯科用材料に通常用いられている光重合触媒を用いた光硬化性組成物においては、該混合フィラー中の不定形無機粒子の平均粒径を小さくすると強度や破壊靭性値が低下するのに対し、アシルフォスフィンオキサイドを光重合触媒として用いた場合には、平均粒径の小さい不定形無機粒子を用いることにより、このような物性の低下が殆ど起こらず、表面滑沢性が向上することを見出し、本発明を提案するに至った。

即ち、本発明によれば、(i)重合性単量体100重量部、(ii)アシルフォスフィンオキサイドから成る光重合開始剤0.01～5重量部、及び(iii)無機フィラー200～1900重量部を含んでなる光硬化性歯科用修復材料において、

前記無機フィラー(iii)は、

(A) 平均粒子径が0.1μmを超える1μm未満の不定形無機粒子、

(B) 平均一次粒子径が0.1μmを超える5μm以下

である球状無機粒子、及び

(C) 平均一次粒子径が  $0.1 \mu m$  以下である微細無機粒子、

が、下記質量比①～③：

$$\textcircled{1} \quad m A / (m B + m C) = 0.2 \sim 3$$

$$\textcircled{2} \quad m B / (m B + m C) = 0.5 \sim 0.99$$

$$\textcircled{3} \quad m C / (m B + m C) = 0.01 \sim 0.5$$

(但し、 $m A$ 、 $m B$ 及び $m C$ は、それぞれ、無機粒子(A)～(C)の質量を示す)

を満足するように配合された混合フィラーから成ることを特徴とする光硬化性歯科用修復材料が提供される。

本発明によれば、また、(A) 平均粒子径が  $0.1 \mu m$  を超え  $1 \mu m$  未満の不定形無機粒子と、(B) 平均一次粒子径が  $0.1 \mu m$  を超え  $5 \mu m$  以下である球状無機粒子と、(C) 平均一次粒子径が  $0.1 \mu m$  以下である微細無機粒子とを、下記質量比①～③：

$$\textcircled{1} \quad m A / (m B + m C) = 0.2 \sim 3$$

$$\textcircled{2} \quad m B / (m B + m C) = 0.5 \sim 0.99$$

$$\textcircled{3} \quad m C / (m B + m C) = 0.01 \sim 0.5$$

(但し、 $m A$ 、 $m B$ 及び $m C$ は、それぞれ、無機粒子(A)～(C)の質量を示す)

を満足するように混合して無機フィラーを調製し、

重合性单量体 100 重量部と、アシルフォスファインオキサイドから成る光重合開始剤 0.01～5 重量部と、前記無機フィラー 200～1900 重量部とを混合する

ことを特徴とする光硬化性歯科用修復材料の製造方法が提供される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1で用いた不定形無機粒子A-1の粒度分布曲線を示す。

図2は、実施例1で調製された球状無機粒子B-1と微細無機粒子C-1との混合粒子の粒度分布曲線を示す。

図3は、実施例1で調製された光硬化性歯科用修復材料（硬化性組成物のペースト）をエタノールで希釈して測定した混合フィラーの粒度分布曲線を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の光硬化性歯科用修復材料は、(i)重合性単量体、(ii)特定の光重合開始剤、及び(iii)特定の無機フィラー（混合フィラー）を含んで成る。

##### (i) 重合性単量体：

成分(i)の重合性単量体としては、一般的な光硬化性歯科用修復材料で使用可能な従来公知の重合性単量体が何ら制限無く使用できる。好適に使用できる重合性単量体としてはアクリロイル基及び／またはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート系モノマーが挙げられ、この様な重合性単量体の具体例としては下記[i-1]～[i-4]に示される各モノマーが挙げられる。

[i-1] 単官能性ビニルモノマー

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタクリレート、およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；

アクリル酸、メタクリル酸、p-メタクリロイルオキシ安息香酸、N-2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル-N-フェニルグリシン、4-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸、及びその無水物、6-メタクリロイルオキシヘキサメチレンマロン酸、10-メタクリロイルオキシデカメチレンマロン酸、2-メタクリロイルオキシエチルジハイドロジェンフォスフェート、10-メタクリロイルオキシデカメチレンジハイドロジェンフォスフェート、2-ヒドロキシエチルハイドロジェンフェニルフォスフォネート等。

[i-2] 二官能性ビニルモノマー

(a) 芳香族化合物系のもの

2, 2-ビス(メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(3-メタクリロイルオキシ)-2-ヒドロキシプロポキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン)、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシテトラエトキ

シフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル) プロパン、2-(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)-2-(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル) プロパン、2-(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)-2-(4-メタクリロイルオキシジトリエトキシフェニル) プロパン、2-(4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル)-2-(4-メタクリロイルオキシトリプロポキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシプロポキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシソプロポキシフェニル) プロパン、およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；

-OH基を有するビニルモノマー(例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレート、あるいはこれらのメタクリレートに対応するアクリレート)と、ジイソシアネートメチルベンゼン、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのような芳香族基を有するジイソシアネート化合物との2:1の付加反応から得られるジアダクト類。

(b) 脂肪族化合物系のもの

エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；

-OH基を有するビニルモノマー（例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレートあるいはこれらのメタクリレートに対応するアクリレート）と、ジイソシアネート化合物（例えばヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフオロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）等）との2:1の付加反応から得られるジアダクト；

無水アクリル酸、無水メタクリル酸、1, 2-ビス（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）エタン、ジ（2-メタクリロイルオキシプロピル）フォスフェート等。

[i-3] 三官能性ビニルモノマー

トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトルトリメタクリレート、トリメチロールメタントリメタクリレート等のメタクリレート、およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート等。

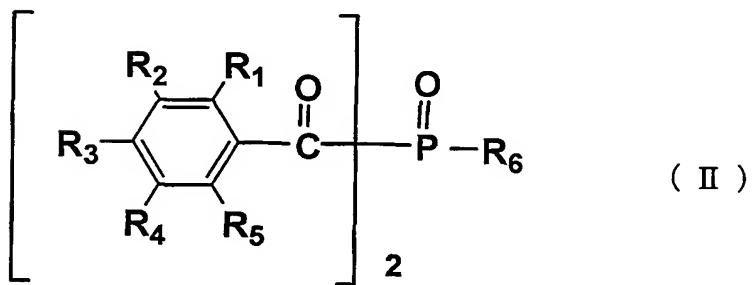
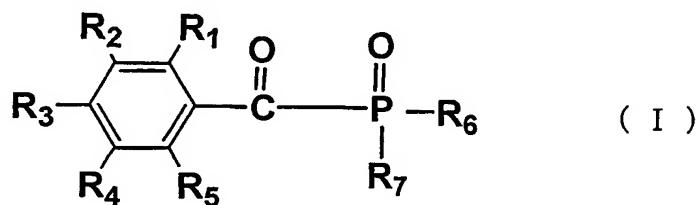
[i-4] 四官能性ビニルモノマー  
ペンタエリスリトルテトラメタクリレート、ペンタエリスリトルテトラアクリレート；

ジイソシアネートメチルベンゼン、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネートのようなジイソシアネート化合物と、グリシドールジメタクリレート又はグリシドールアクリレートとの1:2の付加反応から得られるジアダクト類。

上述した各種の重合性单量体は単独で用いることでもできるし、2種類以上を混合して使用することもできる。本発明においては、芳香族化合物系の二官能性ビニルモノマーと脂肪族化合物系の二官能性ビニルモノマーとを、90:10~40:60の重量比で混合した重合性单量体が好適に使用される。

(ii) 光重合開始剤

本発明の光硬化性歯科用修復材料においては、成分(ⅱ)の光重合開始剤として、アシルホスフィンオキサイドが使用される。当該アシルホスフィンオキサイドは光照射により分解して重合開始剤として作用するものであれば特に限定されるものではないが、下記一般式(Ⅰ)で表されるモノアシルホスフィンオキサイド或いは下記一般式(Ⅱ)で表されるビスアシルホスフィンオキサイドが使用される。



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基及び置換もしくは非置換アリール基からなる群より選択された何れかの基であり、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アルケニ

ル基及び置換もしくは非置換アリール基からなる群より選択された何れかの基である。なお、R<sub>1</sub>乃至R<sub>7</sub>において、アリール基等の基に導入されていてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基であることが好ましく、特に該置換基がアルキル基又はアルコキシ基である場合には、その炭素数は何れについても1～3であるのが好適である。)

本発明によれば、光重合開始剤として、上記一般式(I)で表されるモノアシルfosfinオキサイド或いは一般式(II)で表されるビスアシルfosfinオキサイドを使用することにより、修復材料から形成される硬化体の破壊韌性値を高くし、さらに環境光安定性を高くし、更には、修復材料の操作性を良好にすることができる。しかも重要なことは、このようなアシルfosfinオキサイドを用いることにより、後述する混合フィラー中の不定形無機粒子として、平均粒径の小さいものを使用した場合にも、強度や破壊韌性値等の機械的特性が低下せず、この結果、表面滑沢性を向上させることが可能となるのである。

前記一般式(1)及び(2)において、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子の各ハロゲン原子が何れも好適である。

また、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>におけるアルキル基は特に限定されないが、一般的には炭素数1～18の直鎖状または分岐

状のものが好適である。特に好適なアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-s-o-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-オクチル基等が挙げられる。

$R_1 \sim R_5$ におけるアルコキシ基、アルキルチオ基は特に限定されないが、一般的には炭素数1～18の直鎖状あるいは分岐状のアルキル基を含む基が好適である。特に好適なアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基等が挙げられ、特に好適なアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基等が挙げられる。

$R_1 \sim R_5$ 及び $R_6$ 、 $R_7$ におけるアリール基は、非置換体でもよいし、先に述べたように、ハロゲン原子、アルキル基及びアルコキシ基から成る群より選択された少なくとも1種の基で置換されていてもよい。特に好適なアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メトキシフェニル基、ジクロロフェニル基等が挙げられる。

$R_6$ 及び $R_7$ におけるアルキル基及びアルケニル基も、非置換体でもよいし、先に例示した基で置換されていてもよく、その炭素数も特に限定されないが、一般的には炭素数1～18の直鎖状あるいは分岐状のものが好適である。 $R_6$ 及び $R_7$ において好適なアルキル基としては、 $R_1 \sim R_5$ において例示したものと同様な基が挙げられる。また、好適なアルケニル基としては、アリル基、3

－ブテニル基、3－オクタデニル基が挙げられる。

本発明において、特に好適に使用される前記一般式(I)で示されるモノアシルfosfinオキサイドとしては、

2, 4, 6－トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、

2, 6－ジメトキシベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、

2, 6－ジクロロベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、

2, 3, 5, 6－テトラメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、

ベンゾイルジー(2, 6－ジメチルフェニル)fosfinオキサイド、

2, 4, 6－トリメチルベンゾイルジー(2, 6－ジメチルフェニル)fosfinオキサイド、

2, 6－ジメチル－3－フェニルプロピオニオルジフェニルfosfinオキサイド、

等を例示することができる。

また、特に好適に使用される前記一般式(II)で示されるビスアシルfosfinオキサイドとしては、

ビス－(2, 6－ジクロロベンゾイル)フェニルfosfinオキサイド、

ビス－(2, 6－ジクロロベンゾイル)－2, 5－ジメチルフェニルfosfinオキサイド、

ビスー(2, 6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルfosfinオキサイド、  
ビスー(2, 6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルfosfinオキサイド、  
ビスー(2, 6-ジメトキシベンゾイル)フェニルfosfinオキサイド、  
ビスー(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルfosfinオキサイド、  
ビスー(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 5-ジメチルフェニルfosfinオキサイド、  
ビスー(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルfosfinオキサイド、  
ビスー(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4, 6-トリメチルペンチルfosfinオキサイド、  
等が挙げられる。

上述した一般式(I)で示されるモノアシルfosfinオキサイド及び一般式(II)で示されるビスアシルfosfinオキサイドは、それぞれ、1種単独で使用することもできるし、2種以上を混合して用いても差し支えない。

本発明において、光重合開始剤として使用される上記のアシルホスfinオキサイドは、前述した重合性単量体(i)100重量部に対して、0.01~5重量部、より好ましくは0.1~5重量部の量で使用される。この添加量が0.01重量部未満の場合には、重合が十分

に進行せず、5重量部よりも多い場合には、硬化体の諸物性、特に耐光性の低下や着色が大きくなるため好ましくない。

また、本発明においては、一般式(I)或いは(II)で表されるアシルホスフィンオキサイドが上記範囲の量で使用される限りにおいて、他の重合開始剤を併用する事ができる。このような他の重合開始剤としては、公知の熱重合開始剤又は他の光重合開始剤が何等制限なく使用できるが、好適に使用できるものとしては次のようなものが挙げられる。

即ち、熱重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシジカルボネート、ジイソプロピルパーオキシジカルボネート等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；トリブチルボラン、トリブチルボラン部分酸化物、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、テトラキス(p-フロロオロフェニル)ホウ酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸トリエタノールアミン塩等のホウ素化合物；5-ブチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸等のバルビツール酸類；ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム等のスルフィン酸塩類；等が挙げられる。

また、紫外線または可視光線重合開始剤として、ベン

ゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類；ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールなどのベンジルケタール類；ベンゾフェノン、4, 4'-ジメチルベンゾフェノン、4-メタクリロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；ジアセチル、2, 3-ペンタジオンベンジル、カンファーキノン、9, 10-フェナントラキノン、9, 10-アントラキノンなどの $\alpha$ -ジケトン類；2, 4-ジエトキシチオキサンソン、2-クロロチオキサンソン、メチルチオキサンソン等のチオキサンソン誘導体；等が挙げられる。

これらの他の重合開始剤は、それぞれ単独で併用されるだけでなく、必要に応じて複数の種類を組み合わせて併用することもできる。また好適な添加量は、重合性単量体100重量部当たり0.01～5重量部、特に0.1～5重量部である。

(iii)無機フィラー（混合フィラー）：

本発明の光硬化性歯科用修復材料では、成分(iii)の無機フィラーとして、前記不定形無機粒子(A)、前記球状無機粒子(B)、および微細無機粒子(C)が特定の配合割合で配合された混合フィラーを使用することが重要である。このような混合フィラーを使用することにより、例えば前述した従来修復材Ⅱと同等の優れた機械的特性を維持しつつ更に表面滑沢性を向上させることができる。

尚、本発明において、球状粒子とは、走査型電子顕微鏡（以下、SEMと略す）でフィラーの写真を撮った場合に、その単位視野内に観察される粒子が丸みをおびており、更にその最大径に直交する方向の粒子径をその最大径で除した平均均齊度が0.6以上である（即ち、真球状を含む）ことを意味する。

#### 不定形無機粒子（A）；

本発明において使用される不定形無機粒子（A）は、平均粒子径が0.1μmを超え且つ1μm未満、好ましくは0.5μm以上で1μm未満のものである。平均粒子径が1μm以上の不定形無機粒子を用いた場合には、歯科用修復材料の硬化体の表面滑沢性が低下する。また、平均粒子径が0.1μm以下の不定形無機粒子を用いた場合には、硬化体の機械的特性、例えば強度や破壊韌性値等が低下する。

なお、不定形無機粒子の平均粒子径とは、レーザー回折－散乱法で測定した粒度分布から算出される平均体積粒子径（ $D_{50}$ ）を意味する。（通常、粒子径1μm以上の粒子についてはレーザー回折法で測定され、1μm以下は散乱法で測定される。）

この不定形無機粒子（A）は、上記条件を満足するものであればその材質（成分）は特に限定されず、公知の無機物が特に制限なく使用される。具体的には、ホウケイ酸ガラス、ソーダガラス、重金属（例えばバリウム、ストロンチウム、ジルコニウム）を含むガラス、アルミ

ノシリケート、フルオロアルミノシリケート、ガラスセラミックス、シリカや、シリカ・ジルコニア、シリカ・チタニア、シリカ・アルミナ等の複合無機酸化物等が好適である。

なお、不定形無機粒子（A）は、平均粒子径が上記範囲にある限り必ずしも单一の無機物からなるものである必要はなく、各々の平均粒子径や材質（成分）が異なる2種あるいはそれ以上の混合粒子であってもよい。但し、本発明において、2種以上の不定形無機粒子から成る混合粒子を用いる場合には、その混合粒子について、平均粒子径が前述した範囲に設定されていることが必要である。

また、上述した不定形無機粒子（A）に含まれる粒子の最小粒子径は0.1μm以上、特に0.15μm以上であることが好ましい。即ち、これよりも粒径の小さな粒子は、後述する微細無機粒子（C）として挙動するおそれがあるからである。

球状無機粒子（B）；

本発明において用いる球状無機粒子（B）は、先に述べた平均均齊度が0.6以上、特に0.8以上の丸みを帶びた粒子であり、その平均一次粒子径は0.1μmを越え5μm以下の範囲にある。即ち、この粒子形状が球状でない場合（平均均齊度が0.6未満の場合）或いは平均一次粒子径が上記範囲よりも大きいときには、修復材料の硬化体の光沢性（審美性）が劣るものとなる。ま

た、平均一次粒子径が  $0.1 \mu m$  以下の場合には、当該無機粒子は、後述する微細無機粒子 (C) に相当するものとなってしまい、球状無機粒子 (B) が使用されないことになり、やはり硬化体の光沢性が劣るものとなり、さらには無機フィラー充填率を高くすることが困難となり、結果として機械的強度の低下や熱膨張率の増大を招いてしまう。特に該硬化体の表面滑沢性や耐摩耗性の観点から、平均一次粒子径は、 $0.1 \mu m$  より大きく且つ  $1 \mu m$  以下であることが好ましい。

尚、この球状粒子の平均一次粒子径とは、SEM写真により観察される单一粒子 (独立粒子) 或いは凝集粒子を構成する一次粒子の平均直径 (算術平均値) を意味する。

本発明において、かかる球状無機粒子 (B) は、個々の粒子が独立して存在する形で他の無機粒子 (A), (B) と混合することもできるし、また、個々の独立した粒子が一次粒子として凝集した凝集体が存在する状態で使用することもできる。(凝集体とは、一次粒子形状が保持される程度に一次粒子同士が互いに結合したものであり、一次粒子同士が二次的な力によって凝結し或いは一次粒子の表面の極一部が互いに融着することなどによって形成され、一次粒子の形状が認識できない程度に一次粒子同士が融着してしまったものは含まない。)

即ち、一次粒子の形状が保持されているため、このような凝集体を含有する形で球状無機粒子 (B) を用いた

場合にも、一次粒子の形状（球状）に由来する効果が損なわれることがない。また、凝集体を含む球状無機粒子（B）を他の無機粒子と混合し或いはフィラー以外の成分と混練した時に、この凝集体は、5  $\mu\text{m}$  以下のサイズに或いは一次粒子の状態にほぐれ得るため、このような凝集体を含まない形で球状無機粒子（B）を用いた場合と同等の効果を発現させることができる。

したがって、上述した球状無機粒子（B）は、一次粒子の形状が球状であり且つ平均一次粒子径が前述した範囲内にある限り、凝集体を含めた形で測定される平均粒子径（前述したレーザー回折－散乱法で測定される）が、0.1～50  $\mu\text{m}$ 、特に0.1～20  $\mu\text{m}$  の範囲にあることが好適である。この平均粒子径が上記範囲よりも大きいと、凝集体をほぐすことが困難となるため、例えば前述した不定形無機粒子（A）との均一な混練が困難となり、修復材料の硬化体の機械的強度が低下するおそれがある。さらに、硬化体の光沢度が低いものとなるおそれがある。また、その一次粒子の粒度分布においては、粒子径の変動係数が0.3以下であることが好適である。当該一次粒子の変動係数は前述したSEM観察により得られる画像から計算できる。このような単分散性に優れた球状無機粒子（B）の使用により、光硬化性歯科用修復材料の操作性をより高めることができる。

更に、容易に凝集体を5  $\mu\text{m}$  以下にほぐせることから、用いる球状無機粒子（B）の凝集体の最大径は、100

$\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。凝集体の最大径は、後述する実施例に示されている通り、用いる無機粒子を 20 重量 % 含む水混合液を 1 時間超音波分散させて粒度分布を測定することにより求めることができる。

球状無機粒子 (B) の材質は特に限定されないが、非晶質シリカ、シリカジルコニア、シリカチタニア、シリカチタニア-酸化バリウム、石英、アルミナ等の無機酸化物であるのが一般的である。これら無機酸化物は、高温で焼成する際に緻密なものを得やすくする等の目的で周期律表第 I 族の金属の酸化物を少量添加し、複合酸化物の形で球状無機粒子 (B) として用いることができる。本発明においては、X 線造影性を有し、より耐摩耗性に優れた硬化体が得られることから、シリカとジルコニアとを主な構成成分とする複合酸化物が、球状無機粒子 (B) として特に好適に用いられる。

また、球状無機粒子 (B) は、その形状や平均一次粒子径が前述した条件を満足する限り、必ずしも单一の成分である必要はなく、例えば特公平 3-10603 号に示されるように、平均粒子径や材質が異なる粒子を混合したものであつてよい。

上述した無機酸化物或いは複合酸化物から成る球状無機粒子 (B) の製造方法は特に限定されないが、工業的には金属アルコキシドの加水分解によって製造するのが一般的である。このような方法によれば溶液中で平均均

齊度が0.6以上の球状無機粒子の単分散粒子を製造することができる。また、球状無機粒子（B）の表面安定性を保持するためには表面のシラノール基を減ずるのが好ましく、そのためには、500～1000℃の温度で焼成する手段がしばしば好適に採用される。このような処理を行なう場合、乾燥時及び焼成時に、粒子が凝集するので、ジェットミル、振動ボールミル、ナノマイザー等を用いることにより凝集粒子を解きほぐし、凝集体を含む形での平均粒径及び凝集体最大径が前述した範囲となるように粒度を調整してから使用するのが好ましい。

また、上述した球状無機粒子（B）において、その最小粒子径は、0.1μm以上、特に0.15μm以上であることが好ましい。即ち、これよりも小径の粒子は、後述する微細無機粒子（C）として挙動するおそれがあるからである。

#### （C）微細無機粒子；

本発明で使用される微細無機粒子（C）は、0.1μm以下、好ましくは0.01～0.1μm、より好ましくは0.05～0.09μmの平均一次粒子径を有するものである。この微細無機粒子（C）は、前述した不定形無機粒子（A）と球状無機粒子（B）との隙間を埋めるものであり、かかる微細無機粒子（C）の使用により、光硬化性歯科用修復材料中のフィラーを細密に充填することが可能となり、これにより、高い機械的強度と低い熱膨張係数を有する修復材料の硬化体を得ることが容

易となる。例えば、その平均一次粒子径が上記範囲よりも大きいと（このような場合には、当該無機粒子は、その形状と粒子径に応じて、不定形無機粒子（A）または球状無機粒子（B）に相当するか、或いは何れにも相当しない場合がある）、フィラーの細密充填が困難となり、硬化体の機械的特性や表面滑沢性が不満足なものとなり、また、該無機粒子が不定形である場合には、審美性（光沢度）も低下する傾向がある。

この微細無機粒子（C）は、平均一次粒子径が上記範囲にある限り、その形状は特に制限されず、球状、針状、板状、不定形状等任意の形状を取り得る。しかしながら、硬化体の強度や表面滑沢性（光沢度）の点からは、平均均齊度が0.6以上の球状の粒子を用いるのが好適である。

また、この微細無機粒子（C）も、前述した球状無機粒子（B）と同様、凝集体を含む形で使用に供することができるが、不定形無機粒子（A）と球状無機粒子（B）との空隙を埋めることによってフィラーの細密充填性を高めるためには、凝集体を含む形で測定される平均粒子径が0.01～50μm、特に0.01～20μmであるのが好適である。また、容易に凝集体をほぐせるために、前述した方法で測定される凝集体最大径が100μm以下、特に20μm以下であることが好ましい。

当該微細無機粒子（C）の平均一次粒子径、凝集体最大径及び凝集体を含む平均粒子径は、各々、以下の方法

で測定できる。

即ち、平均一次粒子径は、SEM観察により個々の粒子についての粒子径を測定し、その平均値を求めることにより得られる。また、微細無機粒子（C）が不定形粒子であり、SEM観察によりその平均径を求めることが困難な場合には、先ずSEM観察により最も大きな径を有する一次粒子の径を求める。次いで、該最大一次粒子径の2～5倍程度の通過径を有するフィルター（通常、 $1 \mu m$ 程度）により凝集粒子を濾別し、該フィルターを通過した粒子を光散乱法（レーザー散乱法、動的光散乱法、白色光偏向法等）により測定することにより平均一次粒子径を求めることもできる。

凝集体最大径は、前述したレーザー回折・散乱法により測定することができる。また、凝集体を含む平均粒子径は、 $0.1 \mu m$ を下回る粒子径でも測定可能なレーザー回折・散乱法の測定装置（例えば、ベックマンコールター社製、LS 230など）を用いて測定することができる。

このような微細無機粒子（C）の材質は特に制限されないが、前述した球状無機粒子（B）と同様の材質のもの、例えば、超微粉末シリカ、超微粉末アルミナ、超微粉末ジルコニア、超微粉末チタニア、非晶質シリカ、シリカ-ジルコニア、シリカ-チタニア、シリカ-チタニア-酸化バリウム、石英、アルミナ等の無機酸化物が好適に使用される。さらに、高温での焼成によって容易に

緻密な粒子が形成されることから、上記無機酸化物に周期律表第Ⅰ族の金属の酸化物を少量添加した複合酸化物を用いることもできる。

上述した微細無機粒子（C）は、平均一次粒子径が前述した範囲にある限りにおいて、必ずしも单一の成分からなるものである必要はなく、例えば平均一次粒子径や材質の異なる複数の粒子の混合物であってもよい。

また、前述した方法により測定される微細無機粒子（C）の粒度分布（体積頻度）曲線においては、凝集していない独立した粒子、及び凝集粒子径0.2 μm以下の凝集粒子（以下、微細凝集粒子と呼ぶ）の分布を示すピーク（通常、これらは分離不可能な一体のピークとして観測される）が、不定形無機粒子（A）や球状無機粒子（B）の粒度分布のピークと実質上重なっていないことが望ましい。凝集していない独立した粒子の最大径（SEMにより観測できる）は、0.15 μm以下であることが好ましく、0.1 μm以下であることがより好ましい。また、前記微細無機粒子（C）の独立粒子及び微細凝集粒子の分布を示すピークが、不定形無機粒子（A）や球状無機粒子（B）と重なっていたとしても、重なっている部分のピーク面積は、10体積%以下であるのがよい。即ち、このような粒径の微細無機粒子（C）が多く存在すると、後述する無機粒子（A）～（C）の質量比の調整による各種特性の調整が困難となるおそれを感じるからである。

### 混合フィラー(ⅲ)の調製；

本発明において用いる成分(ⅲ)の混合フィラーは、上述した不定形無機粒子(A)、球状無機粒子(B)及び微細無機粒子(C)を、下記①～③の質量比を満足するよう混合することによって得られる。

$$① \quad m_A / (m_B + m_C) = 0.2 \sim 3$$

$$② \quad m_B / (m_B + m_C) = 0.5 \sim 0.99$$

$$③ \quad m_C / (m_B + m_C) = 0.01 \sim 0.5$$

(但し、 $m_A$ 、 $m_B$ 及び $m_C$ は、それぞれ、無機粒子(A)～(C)の質量を示す)

即ち、混合フィラー(ⅲ)中の不定形無機粒子(A)の量が上記範囲よりも少ない場合には、高い破壊韌性値を有する硬化体を得る事が困難となり、上記範囲よりも多い場合には、修復材料の硬化体の光沢度(審美性)が低下する。

また、混合フィラー中の球状無機粒子(B)の量が上記範囲より多い場合には(即ち、微細無機粒子(C)が少ない場合)には、修復材料の硬化体の機械的強度が低下し、一方、少ない場合(微細無機粒子(C)が多い場合)には、硬化体の機械的強度が低下するのみならず、光沢度(審美性)も低いものとなる。

更に、混合フィラー中の不定形無機粒子(A)または微細無機粒子(C)の量が上記範囲よりも多い場合には、重合性単量体に対するフィラー充填率を高いものとする

ことが困難となり、機械的強度が低下するのみならず、ペースト操作性も劣るものとなる。

本発明において、機械的強度、破壊韌性値、及びペーストの操作性の観点から、各無機粒子（A）～（C）は、以下の①'～③'の質量比を満足するように配合されることが最も好適である。

$$\textcircled{1}' \quad m A / (m B + m C) = 0.4 \sim 2.3$$

$$\textcircled{2}' \quad m B / (m B + m C) = 0.6 \sim 0.9$$

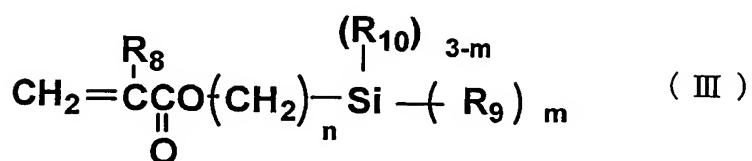
$$\textcircled{3}' \quad m C / (m B + m C) = 0.1 \sim 0.4$$

上述した無機粒子（A）～（C）の混合は、特に微細無機粒子（C）が凝集し易いという性質を有しており、しかも、不定形無機粒子（A）と球状無機粒子（B）との空隙を埋めるために使用されるものであることから、予め、球状無機粒子（B）と微細無機粒子（C）とを混合し、次いで不定形無機粒子（A）を混合するという手順により行なうことが好ましい。

また、このようにして得られる成分（iii）の混合フィラーは、成分（i）の重合性単量体への分散性を改良する目的でその表面を疎水化することが好ましい。かかる疎水化表面処理は特に限定されるものではなく、公知の方法が制限なく採用される。代表的な表面処理方法を例示すれば、疎水化剤としてシランカップリング剤やチタネート系カップリング剤を用いる方法、粒子表面に前記重合性単量体をグラフト重合させる方法がある。この様な表面処理は、各無機粒子（A）～（C）を混合した後に行

つてもよく、各無機粒子（A）～（C）について予め行っておくこともできる。

本発明においては、特に不定形無機粒子（A）については、下記一般式（III）：



（式中、R<sub>8</sub>は水素原子またはメチル基であり、

R<sub>9</sub>はアルコキシ基、塩素原子またはイソシアネート基であり、

R<sub>10</sub>は炭素数1～6のアルキル基であり、

mは2～3の整数であり、

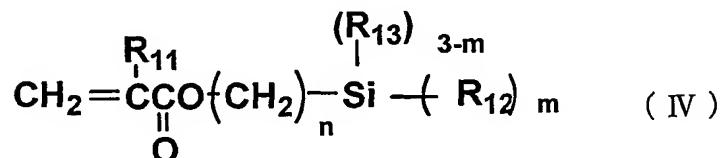
nは8～20の整数である、）

で表されるシランカップリング剤で表面処理することが好適である。このようなシランカップリング剤で不定形無機粒子（A）を表面処理することにより、該無機粒子（A）と重合性単量体との親和性が著しく向上し、混合フィラーの高充填が可能となり、これにより硬化体の熱膨張係数が低減し、また耐摩耗性が向上し、口腔内での修復物の耐久性の向上等の点で極めて有利である。

かかる一般式（III）で表されるシランカップリング剤としては、10-メタクリロイルオキシデシルトリメトキ

シシラン、10-メタクリロイルオキシデシルメチルジメトキシシラン、10-メタクリロイルオキシデシルトリクロルシラン、8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。このようなシランカップリング剤は、単独で用いることもできるし、また、2種以上を混合して使用することもできる。更に、その効果が損なわれない範囲で、他の表面処理剤、例えば $\gamma$ -メタクリロイルキシプロピルトリメトキシシランやヘキサメチルジシラザン等と併用することもできる。

また、微細無機粒子(C)については、下記一般式(IV):



(式中、 $\text{R}_{11}$ は水素原子またはメチル基であり、 $\text{R}_{12}$ はアルコキシ基、塩素原子またはイソシアネート基であり、 $\text{R}_{13}$ は炭素数1~6のアルキル基であり、 $m$ は2~3の整数であり、 $n$ は2~3の整数である、)

で表されるシランカップリング剤で表面処理することが好適である。

かかるシランカップリング剤は、アルキレン基が短い

( $n = 2 \sim 3$ ) 点を除けば、前述した一般式(Ⅲ)で表されるシランカップリング剤と同じ構造を有している。即ち、一般式(Ⅲ)のように、アルキレン基が長い ( $n = 8 \sim 20$ ) シランカップリング剤により表面処理された微細無機粒子 (C) を用いると、修復材ペーストがチキソトロピィー性を有するものとなり、ペースト操作中にその粘度が変化したり、糸引きを起こしたりするなど、ペースト操作性が損なわれ、型取り等の作業が困難となるおそれがあるが、一般式(Ⅳ)で表されるアルキレン基の短い ( $n = 2 \sim 3$ ) シランカップリング剤を用いることにより、このような不都合を有效地に防止することができる。

かかる一般式(Ⅳ)で表されるシランカップリング剤の代表例としては、 $\gamma$ -メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。

球状無機粒子 (B) についての表面処理は、前記一般式(Ⅲ)及び一般式(Ⅳ)のシランカップリング剤の何れを用いても行なうことができる。球状無機粒子 (B) のみを単独で表面処理する場合には、前記一般式(Ⅲ)のシランカップリング剤を用いることが好ましい。しかし、後述するように、球状無機粒子 (B) は、球状無機粒子 (C) と混合した後に表面処理することが好ましく、この場合には、一般式(Ⅳ)のシランカップリング剤で表面処理することが好ましい。

上述したシランカップリング剤を用いての無機粒子

(A)～(C)の表面処理方法は、特に制限されず、従来公知の方法を採用することができる。例えば、表面処理すべき無機粒子及びシランカップリング剤を、適当な溶媒中でボールミル等を用いて分散混合させ、エバポレーターや噴霧乾燥機で乾燥した後、50～150℃に加熱することによって表面処理を行なうことができる。また、表面処理すべき無機粒子及びシランカップリング剤をアルコール等の溶剤中で攪拌下に加熱することによって表面処理を行なうことができる。更に、微細無機粒子(C)は凝集力が強く、単独で表面処理した場合には十分に疎水化されない傾向があるため、球状無機粒子(B)の全部または一部と微細無機粒子(C)とを混合し、混合粒子を上記した方法でシランカップリング剤で表面処理することが好ましい。シランカップリング剤での表面処理に先立ち、球状無機粒子(B)と微細無機粒子(C)とを混合することにより、該微細無機粒子(C)の凝集がよりほぐれ、表面処理の効果をより高くすることが可能となる。なお、この場合には、前記一般式(IV)のシランカップリング剤を使用することがより好ましい。

上述した一般式(III)或いは(IV)のシランカップリング剤を用いての表面処理において、シランカップリング剤の量は特に制限されないが、ペースト操作性及び硬化体物性の観点から、表面処理すべき無機粒子100重量部当たり1～10重量部の範囲とするのが好適である。

以上のようにして、不定形無機粒子(A)、球状無機粒

子 (B) 及び微細無機粒子 (C) を混合して得られる成分 (並) の混合フィラーにおいては、修復材料の操作性を高め且つ高強度の硬化体を得るため、更には得られる硬化体の審美性 (光沢度) を高いものとするという観点から、成分 (i) の重合性単量体に対する分散性が高いことが好ましい。このために、この混合フィラーは、重合性単量体 (i) 及びその他の成分と混合して修復材料ペーストとした状態で、球状無機粒子 (B) 及び微細無機粒子 (C) の凝集体が、各々、その最大径が  $20 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $10 \mu\text{m}$  以下となり、且つ該凝集体の合計量が、混合フィラーの全量当たり  $20$  体積 % 以下となるように粒度調整されていることが好ましい。また、この混合フィラーの粒度分布 (体積頻度) 曲線は、ペーストにした状態で、粒径が  $0.1 \mu\text{m}$  以下の位置に少なくとも 1 つのピーク (微細無機粒子 (C) のピーク) を有し、更に粒径が  $0.1 \mu\text{m}$  よりも高く且つ  $1 \mu\text{m}$  以下の位置に少なくとも 1 つのピーク (不定形無機粒子 (A) 及び球状無機粒子のピーク) を有すると共に、粒径が  $5 \mu\text{m}$  超える位置にはピーク (凝集体に由来するピーク) を有していないことが最も好適である。

ペーストとした状態における混合フィラー (並) の粒度分布は、該ペーストをエタノール等の重合性単量体 (i) を溶解できる溶媒にて溶解・希釈し、該希釈液を用いて粒度分布を測定することにより求めることができる。この場合、粒径に応じて異なる装置を使用せずとも

よいように、0.1  $\mu$  mを下回る粒子から10  $\mu$  mを超える粒子まで同時に測定できる装置（例えば、ベックマンコールター社製、LS 230等）を使用して測定することが好ましい。

また、混合フィラー(iii)の重合性単量体(i)に対する分散性は、特開平8-12305号公報に記載されているように、該フィラー中における、細孔径0.08  $\mu$  m以上の強凝集細孔の容積で評価することが出来る。

ここで、細孔径及び強凝集細孔の容積は水銀圧入法で測定でき、細孔径は加圧時の細孔容積測定で求められた細孔分布から決定され、各径の強凝集細孔の容積は減圧時に測定された細孔容積曲線に基づき、減圧時に測定される細孔径と加圧時に測定される細孔径のシフトを考慮して求められる値である。

即ち、上記のような方法で測定される細孔径0.08  $\mu$  m以上の強凝集細孔の容積が小さいほど、混合フィラー(iii)の重合性単量体(i)に対する分散性は高くなる。本発明で用いる混合フィラー(iii)の強凝集細孔の容積は、0.1 cc/g-フィラー以下であることが好ましい。このような範囲に強凝集細孔の容積が調整された混合フィラー(iii)を用いることにより、特に機械的強度の高い硬化体を形成し得る光硬化性歯科用修復材料を得ることができる。

尚、上述したような粒度分布を有し、また上記範囲に強凝集細孔の容積が調整された混合フィラー(iii)は、例え

ば、各無機粒子（A）～（C）（特に、凝集し易い無機粒子（B）及び（C））を、予め、純水等の媒体中で超高压衝撃型乳化分散機ナノマイザーを用いて10～100MPaのような高い処理圧で分散させておくことによって得ることが出来る。通常、処理圧が低いほど分散に長時間を要するため、50～70MPaの処理圧とすることが好ましい。

本発明の光硬化性歯科用修復材料において、上記のようにして調製された混合フィラー（ⅲ）は、成分（i）の重合性単量体100重量部当たり、200～1900重量部、好ましくは300～900重量部の量で配合される。混合フィラー（ⅲ）の配合量が200重量部未満の場合は、高い機械的強度を有する硬化体を得る事が困難となる。また、該配合量が1900重量部を越える場合は、重合性単量体（i）中に混合フィラー（ⅲ）を均一に分散させることが困難となり、光硬化性歯科用修復材料ペーストの操作性が低いものとなる。

#### 他の配合成分：

本発明の光硬化性歯科用修復材では、上述した（i）～（ⅲ）の成分に加えて、アミン化合物を配合することができ、このようなアミン化合物の配合により、該修復材料の硬化体の強度を更に高くし、また硬化させた際の表面未重合量を低減させることができる。

このようなアミン化合物としては、例えば、n-ブチ

ルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミン、アニリン等の1級のアミン；N-メチルアニリン、N-メチル-p-トルイジン、ジブチルアミン、ジフェニルアミン等の2級アミン；トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N'-ジメチルアニリン、N,N'-ジベンジルアニリン、N,N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート等の脂肪族系3級アミン；p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジメチルアミノ安息香酸アミル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、N,N'-ジメチルアノスラニックアシッドメチルエステル、p-ジメチルアミノフェネチルアルコール、N,N'-ジ(β-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N,N'-ジエチル-p-トルイジン等の芳香族系3級アミン類が挙げられる。これらの中でも、芳香族系3級アミンの使用が最も好適である。

当該アミン化合物は1種あるいは2種以上を混合してもよく、その配合量は、成分(i)の重合性単量体100重量部当たり0.01～5重量部、特に0.1～5重量部の範囲が好適である。

また、本発明の光硬化性歯科用修復材料には、その効果を阻害しない範囲で、公知の添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、重合禁止剤、酸化防止剤、顔料、紫外線吸収剤等が挙げられる。

光硬化性歯科用修復材の調製、成形及び硬化

本発明の光硬化性歯科用修復材は、一般に、前記各必須成分（i）～（iii）及び必要に応じて各任意成分を所定量とり、これらを混合して真空脱泡し、一旦ペースト状の光硬化性歯科用修復材料とした後、歯牙の形態に成形した後、硬化させて使用される。

その一般的な成形、硬化方法としては、（1）修復すべき歯の窩洞に直接充填し、歯牙の形に形成した後に専用の光照射器にて強力な光を照射して重合硬化させる方法、（2）口腔外で支台模型上、または金属フレーム上に築盛し、歯牙の形に形成して重合硬化させてから歯科用接着剤等を用いて口腔内に装着して歯の修復を行う方法等が挙げられる。

硬化のための光源としては、光重合開始剤であるアシルホスフィンオキサイド（ii）の光分解に有効な波長、即ち250～500nmの範囲の波長光を放射するものが適当である。好適に用いられる光源用のランプとしては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、高化学蛍光管、キセノンランプ、ハロゲンランプを挙げることができる。照射時間はランプの輝度および照射距離に依存するが、この種の作業の常識となっている照射時間（1秒～10分）で充分であるようにランプの輝度と照射距離を設定すればよい。

光照射により硬化した硬化体は、そのままでも修復材料として使用可能であるが、加熱を行うと更に機械的強度が増大し、特に歯冠材料として好ましいものとなる。

効果的な加熱温度は80～120℃であって、1分以上の加熱時間を行うのが好適である。加熱の時期は光照射により硬化が起きた時点以降であれば、築盛されたペーストが流れて歯冠の形態が崩れることもない。

### 実施例

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例で用いた重合性単量体（i）、光重合開始剤（ii）、アミン化合物は以下の通りである。

#### 重合性単量体（i）

D-2.6E：

ビスマタクリロイルエトキシフェニルプロパン

3G：

トリエチレングリコールジメタクリレート

UDMA：

1,6-ビス（メタクリルエチルオキシカルボニルアミノ）-2,2-4-トリメチルヘキサン

#### 光重合開始剤（ii）

BAPo：

ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド

TPO：

2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホス

フインオキサイド

C Q :

カンファーキノン（注；本発明におけるアシルフォ  
スフインオキサイドではない）

アミン化合物

D M B E :

p-ジメチルアミノ安息香酸エチル

また、実施例及び比較例において、混合フィラー（並）  
の調製に用いた不定形無機粒子（A）、球状無機粒子（B）  
及び微細無機粒子（C）は、以下の通りである。

不定形無機粒子（A）

A-1：不定形シリカージルコニア

（γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン  
表面処理物）

平均粒子径；0.8 μm

A-2：不定形シリカージルコニア

（10-メタクリロキシデシルトリメトキシシラン  
表面処理物）

平均粒子径；0.8 μm

A'-1：不定形シリカージルコニア

（γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン  
表面処理物）

平均粒子径；3.4 μm

（注；本発明の範囲外である）

球状無機粒子 (B)

B-1 : 球状シリカージルコニア

平均一次粒子径 ; 0.52  $\mu$  m

粒子径の変動係数 ; 0.14

最大凝集粒径 ; 5.2  $\mu$  m

B-2 : 球状シリカ

平均一次粒子径 ; 0.62  $\mu$  m

粒子径の変動係数 ; 0.06

最大凝集粒径 ; 1.2  $\mu$  m

B-3 : 球状シリカーチタニア

(10-メタクリロキシデシルトリメトキシシリ表面処理物)

平均一次粒子径 ; 0.3  $\mu$  m

粒子の変動係数 ; 0.09

最大凝集粒径 ; 6  $\mu$  m微細無機粒子 (C)

C-1 : 球状シリカーチタニア

平均一次粒子径 ; 0.08  $\mu$  m最大凝集粒径 ; 1.8  $\mu$  m

C-2 : 球状シリカージルコニア

平均一次粒子径 ; 0.06  $\mu$  m最大凝集粒径 ; 1.8  $\mu$  m

C-3 : 不定形シリカ

(レオロシールQS102、トクヤマ社製)

平均一次粒子径 ; 0.015  $\mu$  m

なお、不定形無機粒子（A）の平均粒子径は、20重量%の水分散液を20分間超音波分散させ、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定装置（マルバーン社製、マスターサイザー）による測定結果である。

また、球状無機粒子（B）及び微細無機粒子（C）として用いた各種の無機粒子において、平均一次粒子径は、SEM観察により無作為に抽出した40個の独立した粒子（或いは凝集体を構成している一次粒子）の平均直径であり、最大凝集粒径は、無機粒子の20重量%水分散液を1時間超音波分散させたときの、レーザー回折・散乱法による粒度分布計（マルバーン社製、マスターサイザー）による粒度測定における最大粒子径である。

また、球状無機粒子（B）として用いた上記B-1、B-2およびB-3の各無機粒子は、何れもSEM観察でその一次粒子が丸みをおびており、最大径に直交する方向の粒子径をその最大径で除した平均均齊度が0.90～0.99であることを確認した。

また、以下の実施例、比較例に示した混合フィラー（並）の強凝集細孔容積、光硬化性歯科用修復材料の調製、該修復材料の環境光安定性、ペースト操作性及びその硬化体の機械的特性（曲げ強度、破壊韌性値）、表面滑沢性（光沢度）、熱膨張係数、表面未重合量の測定は以下の方法に従った。

#### （1）強凝集細孔容積

充分に乾燥させたフィラー約0.2gを計り採り、水

銀圧入法細孔分布測定装置（カルロエルバ製、ポロシメーター2000）にて、加圧時及び減圧時の細孔径および細孔分布を測定した。この結果から、特開平8-12305号公報に記載の方法に従って細孔径および細孔分布を測定し、0.08  $\mu$ m以上の細孔径を有する強凝集細孔の容積（以下、単に凝集細孔容積という。）を求めた。

#### （2）光硬化性歯科用修復材料の調製

重合性单量体（i）に対し所定量の光重合開始剤（ii）を加え、暗所下にて均一に溶解して得た重合性单量体溶液と所定量の混合フィラー（iii）とをメノウ乳鉢に入れ、暗所にて十分に混練して真空脱泡してペースト状の均一な硬化性組成物とした。

#### （3）環境光安定性

ペースト状の硬化性組成物試料表面が10,000ルックスになるように光源と試料との距離を設定した。光源には、15W蛍光灯（松下電器製、商品名パルック）を用い、試料表面の照度は、照度計（東京硝子器械製、デジタルルックスメーターFLX-1330）を用いて測定した。

作製したペースト状の硬化性組成物を白色練和紙に米粒大に数個採り、試料とした。これらの試料に上記蛍光灯の光を照射しながら、10秒ごとに試料を押しつぶし、試料内部が硬化し始めた時点を操作余裕時間とし、環境光安定性の指標とした。

#### （4）ペースト操作性

前記方法で調製したペースト状の光硬化性修復材料を歯科用充填器で適量採取し、支台歯を型取った石膏模型に築盛し、歯牙修復物を作製した。このときのペースト操作性を以下に示す3段階で評価した。

#### 評価基準

A：ペースト粘度が適当であり、またペーストの糸引きもなく、築盛及び形態修正が容易である。

B：ペーストの粘度がやや高い、またはやや低く、築盛はできるが、形態修正が行ないづらい。

C：ペーストが築盛できない。

#### (5) 硬化体の機械的強度の測定

上記で調製された光硬化性歯科用修復材料を可視光線照射器（モリタ製、 $\alpha$ ライト）を用いて、5分間光照射した後、更に加熱重合器（トクヤマ製、TP-1000）にて100°C 15分間重合させた。その後37°C水中に24時間浸漬した後に試料片として使用した。

##### (5-1) 曲げ強度

2×2×25mmの角柱状の試料片を試験機（島津製作所製、オートグラフAG-5000D）にて、支点間距離20mm、クロスヘッドスピード1mm/分で3点曲げ破壊強度を測定した。

##### (5-2) 破壊韌性値

幅2×高さ4×長さ20mmの角柱状の試料片を作製し、その高さ方向にカッターで約2mmの亀裂を入れ、片側切り欠き入り3点曲げ試料片を作製する。この試料

片を試験機（島津製作所製、オートグラフ AG-500D）に装着し、支点間距離 16 mm、クロスヘッドスピード 1 mm/分で 3 点曲げ試験を行い、その破壊強度から破壊靭性値を算出した。

#### （6）光沢度

幅 20 mm × 長さ 35 mm × 厚さ 1 mm の試験片の表面を、耐水研磨紙 1500 番で研磨し、更に、SOF-LEX SUPERFINE (3M 社製) にて研磨し、可変角度光沢計（東京電色社製、TC-108D）にて、測定角度 45° で光沢度を測定した。

光沢度は表面滑沢性の指標であり、該値が 100 である場合に全反射を示し、この値に近いほど表面滑沢性が良好であることを意味する。

#### （7）熱膨張係数

幅 2 mm、厚さ 2 mm、長さ 10 mm の試験片を作製し、熱機械分析装置（理学電機製、TMA120C）を用いて、温度範囲 = -20 ~ 100 °C、昇温速度 = 5 °C/mm、負荷 = 2.0 g の条件で試験片の寸法変化を測定し、0 ~ 60 °C までの熱膨張係数を算出した。

#### （8）表面未重合量の測定

直径 7 mm、高さ 1.5 mm の孔を有するポリアセタール製の型に、修復材料のペーストを充填し、可視光線照射器（トクヤマ製パワーライト）を用いて 1 分間光照射した。

照射終了後、型から硬化体を取り出し、その重量を秤

量した。その後、硬化体をエタノール中に浸漬して超音波洗浄を行ない、乾燥後、再び秤量を行なって重量減少率を求めた。

この重量減少率が体積減少率と同等であると見なし、硬化体厚み (1.5 mm) に重量減少率を乗じて表面未重合層の厚さを求め、これを表面未重合量とした。

試験は 3 個の試験片について行ない、その平均値を求めた。

### 実施例 1

球状無機粒子 B - 1 (60 g) と微細無機粒子 C - 1 (40 g) とを純水中に導入し、超高压衝撃型乳化分散機 (特殊機化工業製、ナノマイザー NM - LA 31) にて処理圧力 60 MPa で粒子を分散させた。γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いて表面処理を行った後に溶媒を留去し乾燥して混合粒子を得た。

不定形無機粒子 A - 1 の粒度分布曲線を図 1 に示し、また、上記で調製された球状無機粒子 B - 1 と微細無機粒子 C - 1 との混合粒子についても、粒度分布曲線を図 2 に示した。これらの粒度分布は、ベックマンコールタ一社製 L S 230 を用いて測定しており、1 μm を超える部分についてはレーザー回折法、1 μm 以下の部分については光散乱法により測定された結果である。

上記の混合粒子と不定形無機粒子 A - 1 とを、下記の質量比：

$$m_{A-1} / (m_{B-1} + m_{C-1}) = 1.0$$

( $m_{A-1}$  は、 A - 1 の質量、  $m_{B-1}$  は、 B - 1 の質量、  
 $m_{C-1}$  は、 C - 1 の質量である)

となるように乳鉢にとり、混合分散させて混合フィラーを得た。

この混合フィラーの細孔分布を測定した結果、0.08  $\mu m$  以上の細孔径を有する強凝集細孔の容積は 0.04  $cc/g$  であった。

重合性単量体 (i) として、 D - 2.6 E (70 重量部)、3 G (15 重量部) および UDMA (15 重量部) を用い、これに重合開始剤 (ii) として BAPo (0.5 重量部) を加え、暗所下にて溶解し均一溶液を得た。この溶液 (単量体含量 100 重量部) に、上記で調製された混合フィラー (400 重量部) を加え、ペースト状の均一な硬化性組成物 (光硬化性歯科用修復材料) を得た。

この硬化性組成物をエタノールで希釈し、混合フィラーの粒度分布を前記ベックマンコールタ社製 LS 230 を用い、レーザー回折・光散乱法により測定し、その結果を図 3 に示した。図 2 と図 3 の比較から、混合フィラー中の凝集体はさらにほぐされ、5  $\mu m$  を超える位置にはピークが存在しておらず、また約 1 ~ 3  $\mu m$  の部分に存在している凝集体ピークから、凝集体の合計量は 20 体積% 以下であることが判る。

この組成物について環境光安定性、ペースト操作性、及び硬化体の曲げ強度、破壊靭性値、光沢度、熱膨張係

数を測定した。

その結果、環境光安定性が60秒、曲げ強度が246 MPa、破壊韌性値が3.5 MPa・m<sup>1/2</sup>、光沢度が80、熱膨張係数が31.1 ppm/°Cであった。また、ペースト操作性の評価はAであった。

### 実施例2～16

重合性单量体(i)としては、実施例1と全く同じものを使用し、且つ表1に示す様に硬化性組成物の組成を変更した以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物のペーストを調製し、同様の測定を行った。その結果を、実施例1の結果と併せて表2に示す。

尚、実施例4, 5, 6, 9及び16では、重合性单量体(i)、光重合開始剤(ii)及び混合フィラー(iii)に加えてアミン化合物が配合されている。

表1において、混合フィラー(iii)の調製に用いた不定形無機粒子(A)、球状無機粒子(B)及び微細無機粒子(C)の各配合割合は、それぞれ、下記式で示している。

$$\text{不定形無機粒子 (A)} : R_A = m_A / (m_B + m_C)$$

$$\text{球状無機粒子 (B)} : R_B = m_B / (m_B + m_C)$$

$$\text{微細無機粒子 (C)} : R_C = m_C / (m_B + m_C)$$

### 実施例17

球状無機粒子B-1(40g)と微細無機粒子C-1

(60 g) とを純水中に導入し、超高压衝撃型乳化分散機にて処理圧力 60 MPa で粒子を分散させた。γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いて表面処理を行った後に溶媒を留去し乾燥して表面処理混合粒子を得た。

この表面混合粒子を 40 重量部、不定形無機粒子 A-2 を 40 重量部、及び球状無機粒子 B-3 を 20 重量部乳鉢に採り、混合分散させて混合フィラー(ⅱ)を調製した。

この混合フィラーを用い、表 1 に示す配合組成にしたがって実施例 1 と同様にしてペースト状の均一な硬化性組成物(光硬化性歯科用修復材料)を調製した。

この硬化性組成物について、実施例 1 と同様の測定を行ない、その結果を表 2 に示した。

### 実施例 18

球状無機粒子 B-1 と微細無機粒子 C-1 との混合及び分散を、超高压衝撃型乳化分散機を用いる代わりに、容量 2 リットルのボールミルを用いて 2 時間行なった以外は、実施例 1 と同様にしてペースト状の均一な硬化性組成物(光硬化性歯科用修復材料)を調製し、且つ実施例 1 と同様の測定を行なった。その結果を表 2 に示す。

表 2 の実験結果から明らかのように、いずれの実施例においても、210 MPa 以上の高い曲げ強度、3.0

M P a · m<sup>1/2</sup> 以上の高い破壊韌性値、80 前後の良好な光沢を示している。

さらに、不定形無機粒子 (A) の表面処理剤として、10-メタクリロキシデシルトリメトキシシランを用いている実施例 14 ~ 17においては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いている実施例 1 又は 2 よりも高い無機フィラー充填率で、当該実施例とほぼ同等のペースト粘度の光硬化性組成物とすることができた。これにより、操作性を低下させることなく、得られた硬化体の熱膨張係数を約 21 ppm/°C と、より歯の熱膨張係数 (10 ~ 15 ppm/°C) に近いものとすることができた。

また混合フィラーの強凝集細孔容積が 0.1 以下である実施例 1 又は 2 と、同じく 0.1 を超える実施例 18 との比較から明らかなように、当該混合フィラーの強凝集細孔容積が 0.1 以下の方がフィラーを高充填した上でなお良好なペースト操作性を得ることが可能であった。

#### 比較例 1 ~ 14

表 1 に示す様に硬化性組成物の組成を変更した以外は、実施例 1 と同様にして硬化性組成物のペーストを調製し、同様の測定を行った。その結果を表 2 に示す。

なお、球状無機粒子 (B) と微細無機粒子 (C) は、実施例 1 と同様に超高压衝撃型乳化分散機にて処理圧力 60 MPa で粒子を分散させた後、γ-メタクリロキシ

プロピルトリメトキシシランを用いて表面処理を行ったものを用いている。また、比較例 5 及び 9 ~ 12 の硬化性組成物では、混合フィラーを、組成物がペースト状を維持する最大量を充填している。

比較例 1 及び 2 は、混合フィラー(並)の成分として不定形無機粒子 (A) を使用しておらず、比較例 3 及び 4 は、不定形無機粒子 (A) の配合量が少ないが (その質量比が 0.2 未満)、これらの場合には各実施例と比較して、破壊韌性値が極めて低かった。

比較例 5 は、不定形無機粒子 A の配合量が多いが (その質量比が 3 より高い)、この場合には光沢度が劣り、歯科用修復材料としての審美性に欠けるものであった。さらに不定形無機粒子 (A) の配合割合が本発明の範囲外であるため、混合フィラー充填量は 348 重量部が限界であった。

比較例 6 及び 7 は、不定形無機粒子 (A) として、平均粒子径が 3.4  $\mu\text{m}$  と本発明の範囲外である無機粒子 A' 一 1 を用いているため、光沢度が著しく劣っていた。

比較例 8 は、微細無機粒子 (C) の配合割合が本発明の範囲を超えており、破壊韌性値、曲げ強度共に低かった。

比較例 9 は、球状無機粒子 (B) が配合されておらず、破壊韌性値、曲げ強度共に低く、また光沢度も悪かった。

さらに比較例 8、9 においては、各実施例に比較して同量のフィラー充填率でもペースト粘度が高く、フィラ

一充填率を高くすることが困難であった。

比較例 10 では、微細無機粒子 (C) が配合されておらず、比較例 11 では、微細無機粒子 (C) の配合割合が本発明の範囲をしたまわっている。これらの場合には破壊韌性値が極めて低く、また、曲げ強度及び光沢度も低めであった。

比較例 12 および 13 は、光重合開始剤として、アシルホスフィンオキサイドが使用されていないため、これらの場合には破壊韌性値が極めて低かった。

#### 実施例 19～25

表 3 に記載の実施例 N の硬化性組成物を用い、表面未重合量を測定した。結果を合せて表 3 に示す。

表 3 に明らかなように、アミン化合物を配合した組成物を用いた実施例 20, 21, 23 及び 25 では、アミン化合物を配合していない場合である他の実施例に比較して、表面未重合量が少なかった。

表 1

| 実施例No        | 混合無機フライ一組成   |     |             |     |             |     | フライ一配<br>合量<br>/重量部 |    |      |      | 单量体組成/重量部 |    |     | 光重合開始剤 |     | アミン化合物<br>重量部 |     |
|--------------|--------------|-----|-------------|-----|-------------|-----|---------------------|----|------|------|-----------|----|-----|--------|-----|---------------|-----|
|              | 不定形<br>無機粒子A | R A | 球状<br>無機粒子B | R B | 微細<br>無機粒子C | R C | D-2.6E              | 3G | UDMA | 種類   | 重量部       | 種類 | 重量部 | 種類     | 重量部 | 種類            | 重量部 |
| 実施例1<br>A-1  | 1.0          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 400                 | 70 | 15   | BAPO | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例2<br>A-1  | 1.0          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 400                 | 70 | 15   | TPO  | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例3<br>A-1  | 0.3          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 450                 | 70 | 15   | BAPO | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例4<br>A-1  | 0.3          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 450                 | 70 | 15   | BAPO | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例5<br>A-1  | 0.3          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 450                 | 70 | 15   | -    |           |    |     |        |     |               |     |
| 実施例6<br>A-1  | 0.3          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 400                 | 70 | 15   | TPO  | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例7<br>A-1  | 0.4          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 450                 | 70 | 15   | BAPO | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例8<br>A-1  | 0.7          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 450                 | 70 | 15   | BAPO | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例9<br>A-1  | 0.7          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 450                 | 70 | 15   | BAPO | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例10<br>A-1 | 0.7          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 400                 | 70 | 15   | BAPO | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例11<br>A-1 | 2.3          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 380                 | 70 | 15   | BAPO | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例12<br>A-1 | 1.0          | B-1 | 0.7         | C-1 | 0.3         |     | 400                 | 70 | 15   | BAPO | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例13<br>A-1 | 1.0          | B-2 | 0.8         | C-2 | 0.2         |     | 400                 | 70 | 15   | BAPO | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例14<br>A-2 | 0.7          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 530                 | 70 | 15   | BAPO | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例15<br>A-2 | 0.7          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 530                 | 70 | 15   | TPO  | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例16<br>A-2 | 0.7          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 530                 | 70 | 15   | TPO  | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例17<br>A-2 | 0.67         | B-1 | 0.27        | C-1 | 0.4         |     | 530                 | 70 | 15   | BAPO | 0.5       |    |     |        |     |               |     |
| 実施例18<br>A-1 | 1.0          | B-1 | 0.6         | C-1 | 0.4         |     | 380                 | 70 | 15   | BAPO | 0.5       |    |     |        |     |               |     |

表 1 (続き)

| 実施例No | 混合無機フィラー組成   |     |             |       |             |       |                     | フィラーパート | 重量部 | 種類 | 重量部  | 種類   | 重量部  | アミン化合物 |
|-------|--------------|-----|-------------|-------|-------------|-------|---------------------|---------|-----|----|------|------|------|--------|
|       | 不溶形<br>無機粒子A | R.A | 球状<br>無機粒子B | R.B   | 微細<br>無機粒子C | R.C   | フラー-配<br>合量<br>/重量部 |         |     |    |      |      |      |        |
| 比較例1  | A-1          | 0.1 | B-1         | 0.6   | C-1         | 0.4   | 450.                | 70      | 15  | 15 | BAPO | 0.5  | -    | -      |
| 比較例2  | A-1          | 0.1 | B-1         | 0.6   | C-1         | 0.4   | 400                 | 70      | 15  | 15 | BAPO | 0.5  | -    | -      |
| 比較例3  | A-1          | 5.0 | B-1         | 0.6   | C-1         | 0.4   | 348.                | 70      | 15  | 15 | BAPO | 0.5  | -    | -      |
| 比較例4  | -            | -   | B-1         | 0.6   | C-1         | 0.4   | 450                 | 70      | 15  | 15 | BAPO | 0.5  | -    | -      |
| 比較例5  | -            | -   | B-1         | 0.6   | C-1         | 0.4   | 400                 | 70      | 15  | 15 | BAPO | 0.5  | -    | -      |
| 比較例6  | A'-1         | 1.0 | B-1         | 0.6   | C-1         | 0.4   | 450                 | 70      | 15  | 15 | BAPO | 0.5  | -    | -      |
| 比較例7  | A'-1         | 1.0 | B-1         | 0.6   | C-1         | 0.4   | 400                 | 70      | 15  | 15 | BAPO | 0.5  | -    | -      |
| 比較例8  | A-1          | 1.0 | B-1         | 0.2   | C-1         | 0.8   | 246                 | 70      | 15  | 15 | BAPO | 0.5  | -    | -      |
| 比較例9  | A-1          | 1.0 | -           | -     | C-1         | 1.0   | 207                 | 70      | 15  | 15 | BAPO | 0.5  | -    | -      |
| 比較例10 | A-1          | 1.0 | B-1         | 1.0   | -           | -     | 353                 | 70      | 15  | 15 | BAPO | 0.5  | -    | -      |
| 比較例11 | A-1          | 1.0 | B-1         | 0.997 | C-3         | 0.003 | 356                 | 70      | 15  | 15 | BAPO | 0.5  | -    | -      |
| 比較例12 | A-1          | 1.0 | B-1         | 0.6   | C-1         | 0.4   | 400                 | 70      | 15  | 15 | CQ   | 0.5  | DMBE | 0.5    |
| 比較例13 | A-1          | 1.0 | B-1         | 0.6   | C-1         | 0.4   | 400                 | 70      | 15  | 15 | CQ   | 0.05 | DMBE | 0.5    |

表 2

| 実施例No | 凝集細孔容積<br>cc/g | 環境光安定性<br>sec | 曲げ強度<br>MPa | 破壊韌性値<br>MPa·m <sup>1/2</sup> | 光沢度<br>80 | 熱膨張係数<br>ppm/°C | ペースト<br>操作性 |
|-------|----------------|---------------|-------------|-------------------------------|-----------|-----------------|-------------|
| 実施例1  | 0.04           | 60            | 246         | 3.5                           | 80        | 31.1            | A           |
| 実施例2  | 0.04           | 100           | 239         | 3.3                           | 81        | 30.7            | A           |
| 実施例3  | 0.02           | 60            | 225         | 3                             | 83        | 29.8            | A           |
| 実施例4  | 0.03           | 60            | 222         | 3.1                           | 82        | 29.5            | A           |
| 実施例5  | 0.02           | 110           | 226         | 3.1                           | 81        | 30.2            | A           |
| 実施例6  | 0.02           | 100           | 220         | 3.2                           | 82        | 31.7            | A           |
| 実施例7  | 0.02           | 60            | 232         | 3.2                           | 82        | 28.5            | A           |
| 実施例8  | 0.04           | 60            | 241         | 3.4                           | 82        | 29.2            | B           |
| 実施例9  | 0.04           | 60            | 244         | 3.3                           | 81        | 29.7            | B           |
| 実施例10 | 0.04           | 60            | 225         | 3.1                           | 83        | 32.2            | A           |
| 実施例11 | 0.03           | 60            | 218         | 3.3                           | 78        | 33.3            | B           |
| 実施例12 | 0.02           | 60            | 242         | 3.3                           | 81        | 30.6            | A           |
| 実施例13 | 0.02           | 60            | 220         | 3.4                           | 82        | 31.5            | A           |
| 実施例14 | 0.05           | 60            | 244         | 3.1                           | 81        | 20.7            | A           |
| 実施例15 | 0.05           | 100           | 240         | 3.3                           | 79        | 21.2            | A           |
| 実施例16 | 0.05           | 100           | 244         | 3.2                           | 80        | 21.5            | A           |
| 実施例17 | 0.06           | 60            | 239         | 3.1                           | 80        | 21.2            | A           |
| 実施例18 | 0.12           | 60            | 215         | 3.2                           | 80        | 33.1            | B           |
| 比較例1  | 0.02           | 60            | 229         | 2.1                           | 84        | 29.3            | B           |
| 比較例2  | 0.02           | 60            | 218         | 2.2                           | 84        | 31.0            | A           |
| 比較例3  | 0.04           | 60            | 235         | 2.7                           | 61        | 34.1            | A           |
| 比較例4  | 0.02           | 50            | 222         | 2.2                           | 84        | 28.9            | A           |
| 比較例5  | 0.02           | 60            | 215         | 2.1                           | 84        | 31.7            | B           |
| 比較例6  | 0.01           | 60            | 259         | 3.2                           | 32        | 28.6            | A           |
| 比較例7  | 0.01           | 60            | 233         | 3.3                           | 37        | 31.1            | A           |
| 比較例8  | 0.04           | 60            | 188         | 2.6                           | 81        | 40.4            | B           |
| 比較例9  | 0.04           | 60            | 195         | 2.7                           | 69        | 42.8            | B           |
| 比較例10 | 0.03           | 60            | 202         | 2.3                           | 76        | 35.2            | B           |
| 比較例11 | 0.03           | 60            | 200         | 2.4                           | 76        | 35.5            | B           |
| 比較例12 | 0.04           | 20            | 231         | 2.2                           | 80        | 29.8            | A           |
| 比較例13 | 0.04           | 60            | 212         | 1.9                           | 78        | 31.8            | A           |

表 3

| 実施例No | 使用した組成物の<br>実施例No | アミン化合物<br>の配合 | 表面未重合量/ $\mu$ m |
|-------|-------------------|---------------|-----------------|
| 実施例19 | 3                 | なし            | 26              |
| 実施例20 | 4                 | あり            | 18              |
| 実施例21 | 5                 | あり            | 20              |
| 実施例22 | 8                 | なし            | 27              |
| 実施例23 | 9                 | あり            | 20              |
| 実施例24 | 10                | なし            | 29              |
| 実施例25 | 16                | あり            | 21              |

## 請　求　の　範　囲

1. (i) 重合性单量体 100 重量部、(ii) アシルフオスフィンオキサイドから成る光重合開始剤 0.01 ~ 5 重量部、及び (iii) 無機フィラー 200 ~ 1900 重量部を含んでなる光硬化性歯科用修復材料において、

前記無機フィラー (iii) は、

(A) 平均粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  を超え  $1 \mu\text{m}$  未満の不定形無機粒子、

(B) 平均一次粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  を超え  $5 \mu\text{m}$  以下である球状無機粒子、及び

(C) 平均一次粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  以下である微細無機粒子、

が、下記質量比 ① ~ ③ :

$$\textcircled{1} \quad m A / (m B + m C) = 0.2 \sim 3$$

$$\textcircled{2} \quad m B / (m B + m C) = 0.5 \sim 0.99$$

$$\textcircled{3} \quad m C / (m B + m C) = 0.01 \sim 0.5$$

(但し、 $m A$ 、 $m B$  及び  $m C$  は、それぞれ、無機粒子 (A) ~ (C) の質量を示す)

を満足するように配合された混合フィラーから成ることを特徴とする光硬化性歯科用修復材料。

2. 前記混合フィラー (iii) は、無機粒子 (A) ~ (C) を、下記質量比 ①' ~ ③' :

$$\textcircled{1}' \quad m A / (m B + m C) = 0.4 \sim 2.3$$

$$\textcircled{2}' \quad m B / (m B + m C) = 0.6 \sim 0.9$$

$$③, m_C / (m_B + m_C) = 0.1 \sim 0.4$$

を満足するように配合されたものである請求の範囲 1 記載の光硬化性歯科用修復材料。

3. 前記混合フィラー（iii）において、球状無機粒子（B）の一次粒子の凝集体の最大径及び微細無機粒子（C）の一次粒子の凝集体の最大径が、それぞれ、 $20 \mu m$  以下であり、且つこれら凝集体の合計量が混合フィラー（iii）の全量当たり 20 体積% 以下である請求の範囲 1 記載の光硬化性歯科用修復材料。

4. 前記球状無機粒子（B）の平均一次粒子径は、 $1 \mu m$  以下である請求の範囲 1 記載の光硬化性歯科用修復材料。

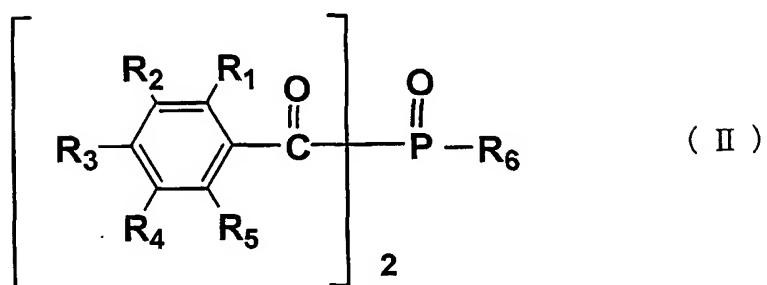
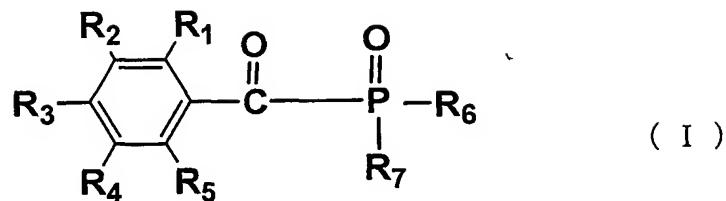
5. 前記微細無機粒子（C）の平均一次粒子径は、 $0.05 \sim 0.09 \mu m$  である請求の範囲 1 に記載の光硬化性歯科用修復材料。

6. 前記混合フィラー（iii）は、細孔径  $0.08 \mu m$  以上の強凝集細孔の容積が  $0.1 \text{ c.c.} / g$  以下である請求の範囲 1 記載の光硬化性歯科用修復材料。

7. 前記混合フィラー（iii）は、体積頻度分布による粒度分布測定で、粒径  $0.1 \mu m$  以下の位置と粒径  $0.1 \mu m$  を超えて  $1 \mu m$  以下の位置とにそれぞれ少なくとも 1 つの分布ピークを有しており、且つ粒径  $5 \mu m$  を超える位置には、分布のピークを有していない請求の範囲 1 記載の光硬化性歯科用修復材料。

8. 前記アシルフォスフィンオキサイドが、下記一

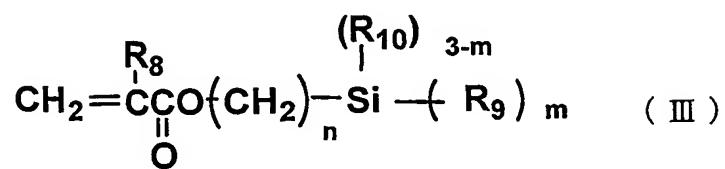
般式 (I) 又は (II) :



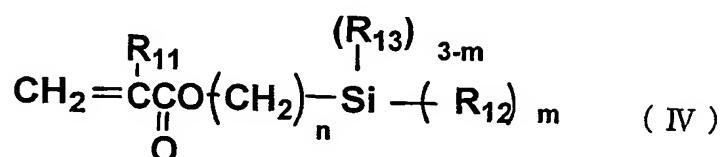
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基及び置換もしくは非置換アリール基からなる群より選択された何れかの基であり、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アルケニル基及び置換もしくは非置換アリール基からなる群より選択された何れかの基である、)

で表される請求の範囲1に記載の光硬化性歯科用修復材料。

9. 前記不定形無機粒子(A)は、下記一般式(III)：



(式中、R<sub>8</sub>は水素原子またはメチル基であり、R<sub>9</sub>はアルコキシ基、塩素原子またはイソシアネート基であり、R<sub>10</sub>は炭素数1～6のアルキル基であり、mは2～3の整数であり、nは8～20の整数である、)で表されるシランカップリング剤により表面処理されており、前記微細無機粒子(C)は、下記一般式(IV)：



(式中、R<sub>11</sub>は水素原子またはメチル基であり、R<sub>12</sub>はアルコキシ基、塩素原子またはイソシアネート基であり、R<sub>13</sub>は炭素数1～6のアルキル基であり、mは2～3の整数であり、nは2～3の整数である、)で表されるシランカップリング剤により表面処理されている請求の範囲1に記載の光硬化性歯科用修復材料。

10. 前記重合性単量体(i)100重量部当たり、0.01～5重量部のアミン化合物を含有している請求の範囲1に記載の光硬化性歯科用修復材料。

11. (A)平均粒子径が0.1μmを超える1μm未満の不定形無機粒子と、(B)平均一次粒子径が0.1μmを超える5μm以下である球状無機粒子と、(C)平均一次粒子径が0.1μm以下である微細無機粒子とを、下記質量比①～③：

$$\textcircled{1} \quad m_A / (m_B + m_C) = 0.2 \sim 3$$

$$\textcircled{2} \quad m_B / (m_B + m_C) = 0.5 \sim 0.99$$

$$\textcircled{3} \quad m_C / (m_B + m_C) = 0.01 \sim 0.5$$

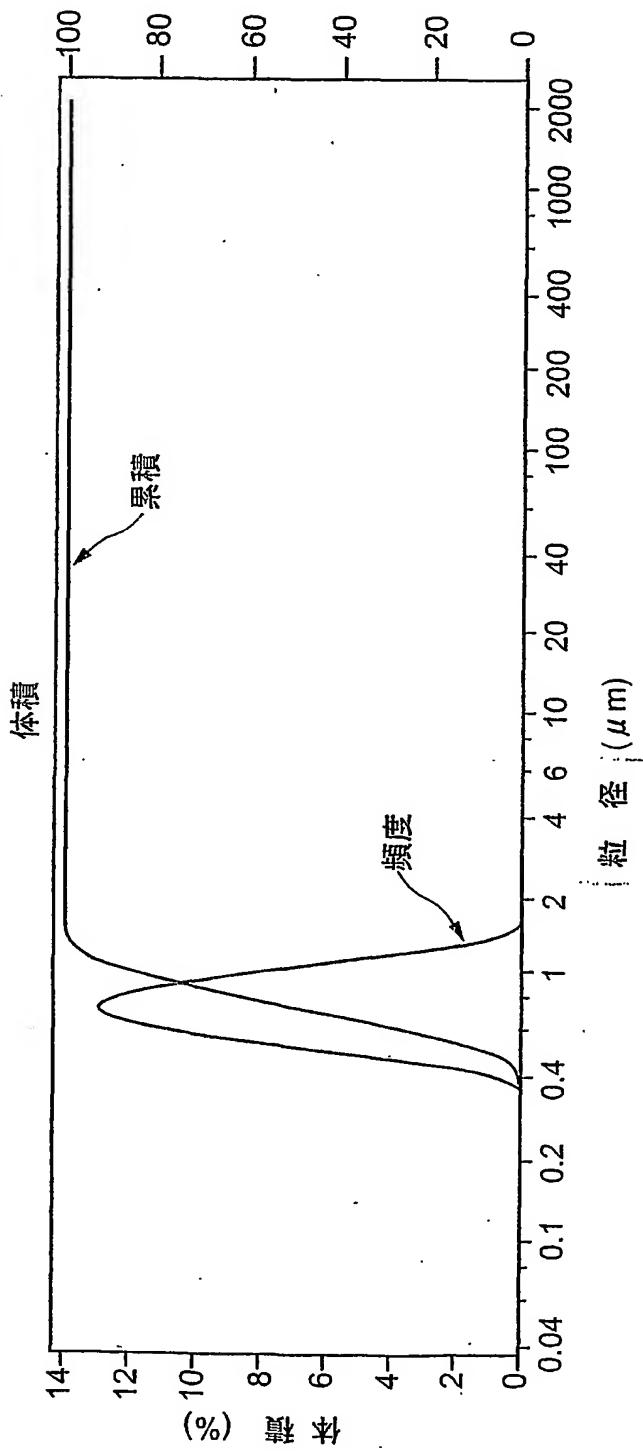
(但し、 $m_A$ 、 $m_B$ 及び $m_C$ は、それぞれ、無機粒子( $A$ )～( $C$ )の質量を示す)

を満足するように混合して無機フィラーを調製し、重合性単量体100重量部と、アシルフォスフィンオキサイドから成る光重合開始剤0.01～5重量部と、前記無機フィラー200～1900重量部とを混合することを特徴とする光硬化性歯科用修復材料の製造方法。



1 / 3

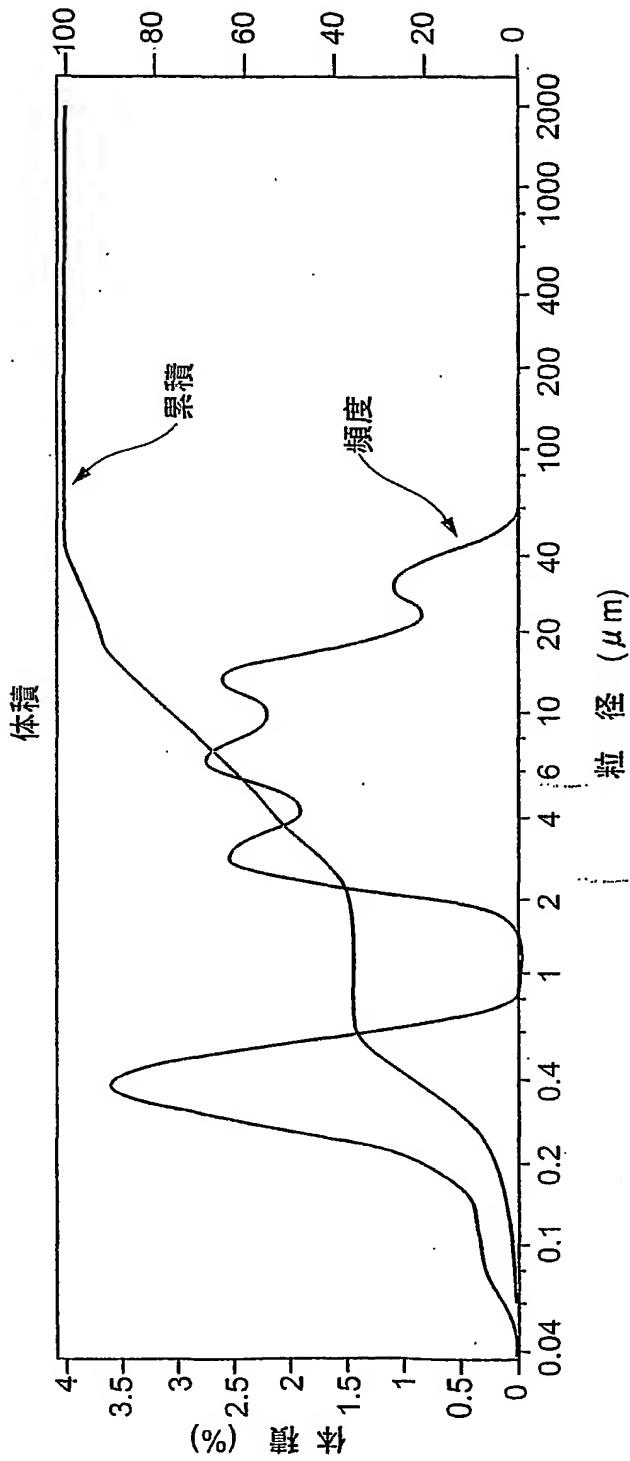
第1図





2 / 3

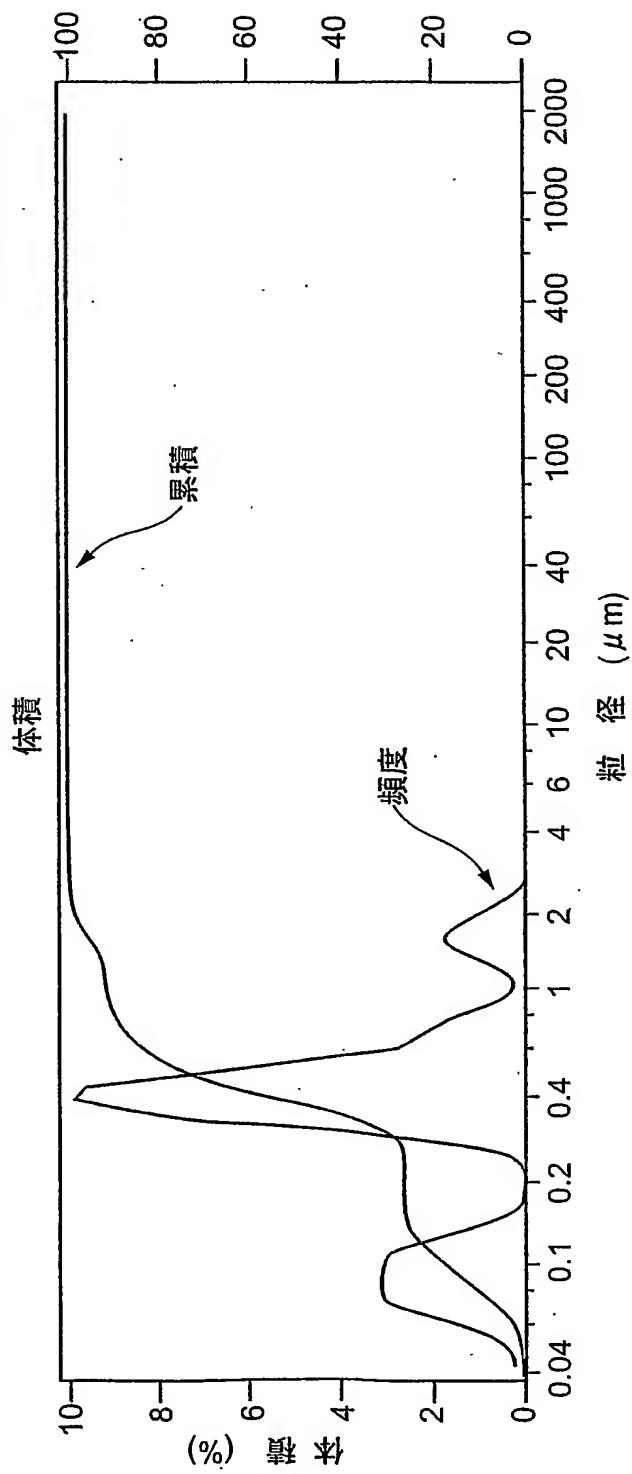
第 2 図





3 / 3

第3図





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06276

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A61K6/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A61K6/08-6/097

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages         | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2000-53519 A (Tokuyama Corporation),<br>22 February, 2000 (22.02.00),<br>(Family: none) | 1-11                  |
| A         | JP 61-171404 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.),<br>02 August, 1986 (02.08.86),<br>(Family: none) | 1-11                  |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

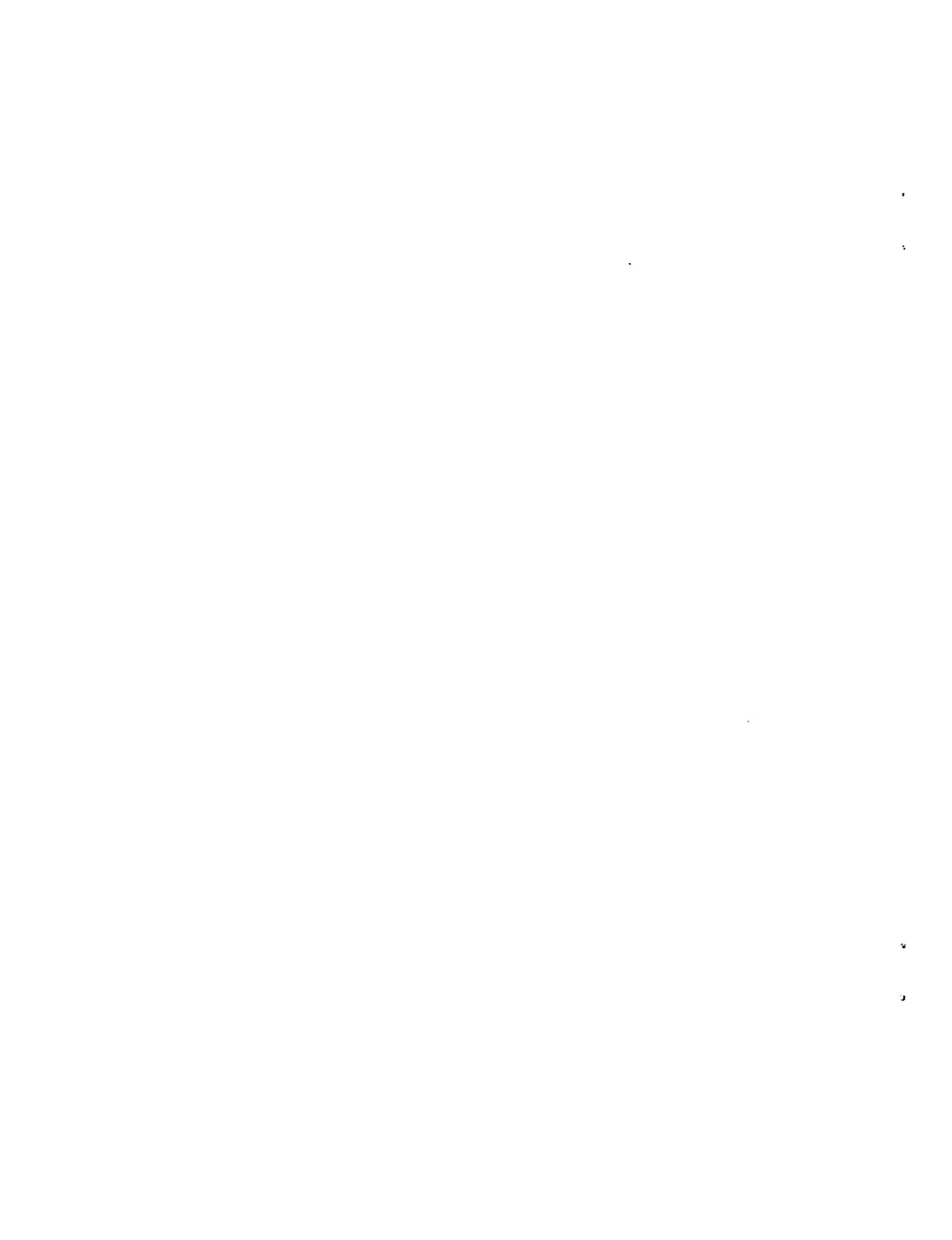
|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  |  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  | "&" document member of the same patent family  |

Date of the actual completion of the international search  
27 September, 2001 (27.09.01)Date of mailing of the international search report  
09 October, 2001 (09.10.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' A61K6/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' A61K6/08-6/097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                               | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | JP 2000-53519 A (株式会社トクヤマ) 22. 2月. 2000 (22.02.00)<br>(ファミリーなし) | 1-11             |
| A               | JP 61-171404 A (徳山曹達株式会社) 2. 8月. 1986 (02.08.86)<br>(ファミリーなし)   | 1-11             |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 09. 01

国際調査報告の発送日

09.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大宅 郁治

4C

8829

電話番号 03-3581-1101 内線 3452



## 特許協力条約

E P · U S  
P C T

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

|                             |   |                         |
|-----------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人<br>の書類記号<br>1316TS | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。 |                         |
| 国際出願番号<br>PCT/JP01/06276    | 国際出願日<br>(日.月.年) 19.07.01                           | 優先日<br>(日.月.年) 19.07.00 |
| 出願人(氏名又は名称)<br>株式会社 トクヤマ    |   |                         |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
 この国際出願に含まれる書面による配列表

この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3.  発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は  出願人が提出したものと承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は  出願人が提出したものと承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

## 6. 要約書とともに公表される図は、

第 3 図とする。  出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。



## 第Ⅲ欄 要約（第1ページの5の続き）

本発明の光硬化性歯科用修復材料は、重合性単量体、アシルフォスフィンオキシド（光重合開始剤）、及び混合無機フィラーを含有するものであり、混合無機フィラーとして(A)平均粒子径0.1・1μmの不定形無機粒子、(B)平均一次粒子径が0.1～5μmの球状無機粒子、及び(C)平均一次粒子径が0.1μm以下の微細無機粒子を、各粒子の質量をそれぞれmA、mB、及びmCとしたときに、{mA/(mB+mC)}が0.2～3、{mB/(mB+mC)}が0.5～0.99、{mC/(mB+mC)}が0.01～0.5となるよう配合した混合フィラーを使用する。本修復材料は操作性が良好で、硬化したときの破壊靭性が高く、しかも表面滑沢性も良好なである。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' A61K6/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' A61K6/08-6/097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                               | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | JP 2000-53519 A (株式会社トクヤマ) 22. 2月. 2000 (22.02.00)<br>(ファミリーなし) | 1-11             |
| A               | JP 61-171404 A (徳山曹達株式会社) 2. 8月. 1986 (02.08.86)<br>(ファミリーなし)   | 1-11             |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論  
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

|   |   |
|---|---|
| 国際調査を完了した日<br>27. 09. 01  | 国際調査報告の発送日<br>09.10.01  |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号 100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>大宅 郁治<br>4C 8829<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3452 |



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-053519  
(43)Date of publication of application : 22.02.2000

(51)Int.CI. A61K 6/08  
A61K 6/00

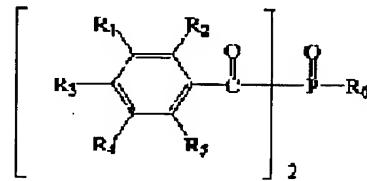
(21)Application number : 10-222521 (71)Applicant : TOKUYAMA CORP  
(22)Date of filing : 06.08.1998 (72)Inventor : HIMENO MASATAKA  
KAZAMA HIDEKI

## (54) PHOTOCURABLE RESTORATIVE MATERIAL FOR DENTAL USE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject material with improved stability to environmental light while retaining its high mechanical strength and surface luster by including a polymerizable monomer, a specific photopolymerization initiator and a specific filler in specified proportions.

**SOLUTION:** This photocurable restorative material for dental use is obtained by including (A) 100 pts.wt. of a polymerizable monomer, (B) 0.01-5 pts.wt. of a photopolymerization initiator consisting of a bisacylphosphine oxide of the formula [R1 to R5 are each H, a halogen, an alkyl(thio), an alkoxy or a (substituted) aryl; R6 is an alkyl, an alkenyl or a (substituted) aryl], and (C) 300-1,900 pts.wt. of a filler comprising (i) amorphous inorganic particles 1-9  $\mu$ m in average size with the particles  $\geq$  10  $\mu$ m in size accounting for  $\leq$  3 wt.%, (ii) approximately spherical inorganic particles  $\geq$  0.1  $\mu$ m but  $\leq$  5  $\mu$ m in average size, and (iii) inorganic microparticles 0.01-0.1  $\mu$ m in average size in the weight ratios (0.3-3), (0.5-0.99), and (0.01-0.5), based on the total weight of the components (ii) and (iii), respectively.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-53519

(P2000-53519A)

(43)公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

A 6 1 K 6/08  
6/00

識別記号

F I

A 6 1 K 6/08  
6/00

マーク(参考)

H 4 C 0 8 9  
A

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全11頁)

(21)出願番号 特願平10-222521

(22)出願日 平成10年8月6日 (1998.8.6)

(71)出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 姫野 雅孝

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト  
クヤマ内

(72)発明者 風間 秀樹

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト  
クヤマ内

Fターム(参考) 4C089 AA06 AA09 BA04 BA05 BA06  
BA13 BA14 BC12 BC13 BD01  
BD02 BD03 BD04 CA09 CA10

(54)【発明の名称】光硬化性歯科用修復材料

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 操作性が良好で、硬化したときの機械的強度  
が特に高く、しかも表面滑沢性も良好な光硬化性歯科用  
修復材を提供する。

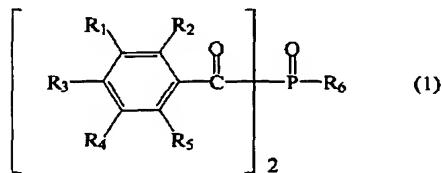
【解決手段】 重合性单量体〔I〕100重量部、光重  
合開始剤〔II〕0.01~5重量部、並びに平均粒子径  
1~9μmでかつ粒子径10μm以上の粒子が3重量%  
以下の不定形無機粒子(A)、平均粒子径が0.1を越  
え5μm以下である略球状無機粒子(B)、及び平均粒  
子径が0.01~0.1μmの無機微粒子(C)を一定  
割合で含むフィラー〔III〕300~1900重量部を  
含有してなる光硬化性歯科用修復材料において、光重  
合開始剤としてビス(2,4,6-トリメチルベンゾイ  
ル)フェニルフォスフィンオキサイド等の特定のビスア  
シルスルフィンオキサイドを使用する光硬化性歯科用修  
復材。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性单量体〔I〕 100重量部、光重合開始剤〔II〕 0.01～5重量部、並びに平均粒子径1～9μmでかつ粒子径10μm以上の粒子が3重量%以下の不定形無機粒子(A)、平均粒子径が0.1を越え5μm以下である略球状無機粒子(B)、及び平均粒子径が0.01～0.1μmである無機微粒子(C)を含むフィラーであって、当該フィラーに於ける前記不定形無機粒子(A)、前記略球状無機粒子(B)、及び前記無機微粒子(C)の配合割合が、前記略球状無機粒子(B)及び前記無機微粒子(C)の合計重量に対する各粒子の重量比で表して、それぞれ0.3～3、0.5～0.99、及び0.01～0.5であるフィラー〔II〕I〕 300～1900重量部を含有してなる光硬化性歯科用修復材料において、光重合開始剤〔II〕が下記一般式(1)

## 【化1】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は互いに独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、又は置換もしくは非置換のアリール基であり、当該置換アリール基の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基であり、R<sub>6</sub>はアルキル基、アルケニル基、又は置換もしくは非置換のアリール基であり、当該置換アリール基の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基である。)で示されるビスアシルホスフィンオキサイドであることを特徴とする光硬化性歯科用修復材料。

【請求項2】 フィラー〔III〕における、細孔径0.08μm以上の強凝集細孔の容積が0.1(cc/g-フィラー)以下である請求項1記載の光硬化性歯科用修復材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、コンポジットレジン、硬質レジン、インレー、アンレー、クラウン等、に使用される光硬化性歯科用修復材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 光硬化性歯科用修復材料とは、重合性单量体、光重合開始剤、及びフィラーを主成分とする光硬化性の複合材料であり、天然歯牙色と同等の色調を付与できることや操作が容易なことから、治療した歯牙を修復するための材料として多用され、近年は、高い咬合圧

がかかる臼歯部等の修復にも使用されるようになった。

【0003】 しかしながら、当該修復材料は天然歯牙と比較して機械的強度が低く、例えば、インレー、アンレー、クラウン等の歯冠用材料を上記光硬化性歯科用修復材料で作成して歯牙の修復を行った場合、咬合圧が高い場合には、これら歯冠材料の破折が起こることがあった。

【0004】 すなわち、高い咬合圧がかかる臼歯部等の修復においては、修復後の色調変化が少なく、表面滑沢性に優れると言った審美性に係わる物性が優れていることはもちろんのこと、咬合圧に耐え得るような特に高い機械的強度が要求されている。

【0005】 従来、審美性及び強度の点で優れる光硬化性歯科用修復材料として、比較的大きな平均粒子径を有する無機の球状フィラーと微粉状無機フィラーの混合物を高充填で配合した光硬化性歯科用修復材料が知られている。例えば、特開平8-12305号公報には、平均粒子径が0.1μmより大きく1μm以下の範囲にある略球状無機酸化物粒子60～99重量%と、平均粒子径が0.1μm以下の範囲にある無機酸化物微粒子40～1重量%とを高分散で混合してなるフィラーを用いた光硬化性歯科用複合修復材料が、機械的強度、表面滑沢性、対合歯非摩損性に優れることが記載されている。

【0006】 確かに、上記光硬化性歯科用複合修復材料は、審美性、強度とも優れており、例えば前歯部の修復等においては充分な物性を有していると言える。しかしながら、該光硬化性歯科用複合修復材料は、高い咬合圧がかかる臼歯部等の修復に使用する場合には、その機械的強度は必ずしも満足のゆくものでは無かった。例えば、その硬化体の曲げ強度は200MPa以上と高い値を示すが、本発明者等が確認したところによると、修復材料の破折に関する重要な物性値である破壊韌性値(K<sub>IC</sub>)は2.3MPa·m<sup>1/2</sup>であり、臼歯部等の修復用としては満足に行く値ではなかった。

【0007】 ところで、臼歯部の修復においては、前歯部の修復ほど高度の審美性が要求されることではなく、例えば表面滑沢性等が上記光硬化性歯科用複合修復材料より若干劣っても、強度が優れるものであれば十分に使用可能である。また、修復を2種類の光硬化性歯科用複合修復材料を用いて行い表面に露出する部分については上記の審美性に優れる光硬化性歯科用複合修復材料を用い、内部については審美性より機械的強度を優先させた光硬化性歯科用複合修復材料を使用するということも考えられる。

【0008】 そして、このような、審美性より機械的強度を優先させた光硬化性歯科用複合修復材料としては、フィラーとして特定の粒子径を有する不定形無機粒子と、比較的大きな平均粒子径を有する無機の球状フィラーと微粉状無機フィラーの混合物からなるフィラーを使用し、該フィラーを高充填で配合したもののが知られてい



る。具体的には、特開平10-130116号公報に、フィラーとして、平均粒子径が0.1を越え5μm以下である略球状無機粒子（B）50～99重量%、平均粒子径が0.01～0.1μmである無機微粒子（C）50～1重量%を混合し、さらに平均粒子径1～9μmでかつ粒子径10μm以上の粒子が3重量%以下の不定形無機粒子（A）を、上記略球状無機粒子（B）と無機粒子（C）との合計重量に対する重量比[(A)/(B)+(C)]で0.3～3の割合で高分散で混合してなるフィラーを用いた光硬化性歯科用修復材料が開示されている。該光硬化性歯科用修復材料（以下、単に「従来修復材」ともいう。）を用いた硬化体は、特開平8-12305号公報に開示されている前記光硬化性歯科用修復材料を用いた硬化体に比べて表面滑沢性は若干劣るもの、臼歯部の修復としては実用的に十分な表面滑沢性を有しており、その曲げ強度、及び破壊韌性値は、例えは、それぞれ278MPa、及び3.2MPa・m<sup>1/2</sup>と非常に優れたものである。

【0009】しかしながら、上記従来修復材には、充填や築盛等の操作をしている間にペーストの粘度が上昇してしまい、操作が困難になってしまふという問題があることが分かった。

【0010】この操作性の問題は、従来修復材に光重合開始剤として一般的に使用されているカンファーキノン、及びジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等の第3級アミン化合物（還元剤）の組み合わせが、口腔内を照らすデンタルライトあるいは蛍光灯のような室内灯の光（これらの光を以後、「環境光」と呼ぶ）に感応してしまい硬化が開始するためと考えられ、光重合開始剤の添加量を減らしたり重合禁止剤を添加したりすることによって回避できると考えられる。

【0011】しかしながら、この様な回避方法を適用した場合には、光照射器を用いて光（以下、硬化目的で照射する光を照射光ともいう。）を照射して硬化させても充分な硬化が起こらずに強度が却って低下したり、硬化体の表面近傍に未重合モノマーが残ってしまう。特に、硬化体表面付近に存在する未重合モノマーの量（以下、表面未重合量ともいう。）が多い場合には、硬化体表面を研磨したときに研磨の不均一を誘発し、表面滑沢性が低下してしまふという新たな問題が起こることが分かった。

### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来修復材に於いて、その良好な機械的強度及び表面滑沢性を保持したまま、環境光に対する安定性を改良することを目的とする。

### 【0013】

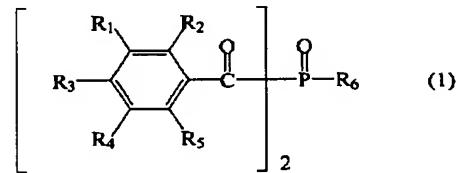
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく光重合開始剤の種類について鋭意研究した結果、前記カンファーキノン系光重合開始剤に代えて特定

のビスアシルホスフィンオキサイド誘導体を用いた場合には、環境光に対する安定性を高めるためにその使用量を少なくしても機械的強度が殆ど低下せず、しかも表面未重合量を低く抑えることが出来ることを見出し、本発明を提案するに至った。

【0014】即ち、本発明は、重合性单量体【I】100重量部、光重合開始剤【II】0.01～5重量部、並びに平均粒子径1～9μmでかつ粒子径10μm以上の粒子が3重量%以下の不定形無機粒子（A）（以下、単に「不定形フィラーA」ともいう。）、平均粒子径が0.1を越え5μm以下である略球状無機粒子（B）（以下、単に「球状フィラーB」ともいう。）、及び平均粒子径が0.01～0.1μmである無機微粒子（C）（以下、単に「微細フィラーC」ともいう。）を含むフィラーであって、当該フィラーに於ける前記不定形無機粒子（A）、前記略球状無機粒子（B）、及び前記無機微粒子（C）の配合割合が、前記略球状無機粒子（B）及び前記無機微粒子（C）の合計重量に対する各粒子の重量比で表して、それぞれ0.3～3、0.5～0.99、及び0.01～0.5であるフィラー【II】300～1900重量部を含有してなる光硬化性歯科用修復材料において、光重合開始剤【II】が下記一般式（1）

### 【0015】

#### 【化2】



【0016】（式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は互いに独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、又は置換もしくは非置換のアリール基であり、当該置換アリール基の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基であり、R<sub>6</sub>はアルキル基、アルケニル基、又は置換もしくは非置換のアリール基であり、当該置換アリール基の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基である。）で示されるビスアシルホスフィンオキサイドであることを特徴とする光硬化性歯科用修復材料である。

【0017】なお、上記ビスアシルホスフィンオキサイドを光重合開始剤として使用した光硬化性歯科用材料の強度の高いことは公知であるが（米国特許第4,792,632号）、該ビスアシルホスフィンオキサイドを前記従来修復材に適用した場合に環境光に対する安定性が向上し、硬化体の機械的強度特に破壊韌性値と曲げ強度が極めて高く、しかも表面未重合量が低くなること



は、本発明によって初めて明らかになったことである。

[0018]

【発明の実施の形態】本発明の光硬化性歯科用修復材料は、重合性单量体、フィラー、及び光重合開始剤を含んで成る。ここで、フィラーの種類、配合量、及び光重合開始剤の配合量は、前記の従来修復材と同じである。即ち、フィラーとしては、前記不定形フィラーA、前記球状フィラーBおよび微細フィラーCとが特定の配合割合で配合された混合フィラー〔III〕が使用され、該フィラー〔III〕及び光重合開始剤の配合量は、重合性单量体100重量部に対してそれぞれ300～1900重量部及び0.01～5重量部である。基本的に上記のような組成を有することにより、本発明の光重合性歯科用修復材料は、硬化後の機械的強度が特に高く、表面滑沢性も優れたものとなる。

〔0019〕ここで、上記重合性单量体（モノマー）

〔I〕としては、一般的な光硬化性歯科用修復材料で使用可能な従来公知の重合性単量体が何ら制限無く使用できる。好適に使用できる重合性単量体としてはアクリロイル基及び／またはメタクリロイル基を有する重合可能なモノマーが挙げられ、この様な重合性単量体の具体例としては下記〔I-1〕～〔I-4〕に示される各モノマーが挙げられる。

[0020] [1-1] 単官能性ビニルモノマー

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタクリレート、およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；あるいはアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシ安息香酸、N-2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル-N-フェニルグリシン、4-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸、及びその無水物、6-メタクリロイルオキシヘキサメチレンマロン酸、10-メタクリロイルオキシデカメチレンマロン酸、2-メタクリロイルオキシエチルジハイドロジエンフォスフェート、10-メタクリロイルオキシデカメチレンジハイドロジエンフォスフェート、2-ヒドロキシエチルハイドロジエンフォスフェート等。

### [0021] [1-2] 三官能性ビニルモノマー

(i) 芳香族化合物系のもの

2, 2-ビス(メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(3-メタクリロイルオキシ)-2-ヒドロキシプロポキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン)、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシ

キシペンタエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル) プロパン、2 (4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル) - 2 (4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル) プロパン、2 (4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル) - 2 (4-メタクリロイルオキシジトリエトキシフェニル) プロパン、2 (4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル) - 2 - (4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシプロポキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシソプロポキシフェニル) プロパン、およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロー-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレート、あるいはこれらのメタクリレートに対応するアクリレートのような-OH基を有するビニルモノマーと、ジイソシアネートメチルベンゼン、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのような芳香族基を有するジイソシアネート化合物との付加から得られるジアダクト等。

【0022】 (ii) 脂肪族化合物系のもの

エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレートあるいはこれらのメタクリレートに対応するアクリレートのような-OH基を有するビニルモノマーと、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフォロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)のようなジイソシアネート化合物との付加から得られるジアダクト；無水アクリル酸、無水メタクリル酸、1, 2-ビス(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)エチル、ジ(2-メタクリロイルオキシプロピル)フォスフェート等。

〔0.023〕 〔1-3〕 三官能性ビニルモノマー

トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトルトリメタクリレート、トリメチロールメタントリメタクリレート等のメタクリレート、およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート等。



【0024】〔I-4〕 四官能性ビニルモノマー  
ペンタエリスリトルテトラメタクリレート、ペンタエリスリトルテトラアクリレート及びジイソシアネートメチルベンゼン、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネートのようなジイソシアネート化合物とグリシドールジメタクリレートとの附加から得られるジアダクト等。

【0025】これらの重合性単量体は単独で用いることもあるが、2種類以上を混合して使用することもできる。本発明の光硬化性歯科用修復材料で使用するフィラー〔III〕は、平均粒子径1～9μmかつ粒子径10μm以上の粒子が3重量%以下の不定形無機粒子(不定形フィラーA)、平均粒子径が0.1を越え5μm以下である略球状の無機酸化物(球状フィラーB)、および平均粒子径が0.01～0.1μmである無機酸化物の微粒子(微細フィラーC)とからなる。

【0026】不定形フィラーAは、平均粒子径が1～9μm、好ましくは1.5～5μmかつ粒子径10μm以上の粒子が3重量%以下、好ましくは1重量%以下の不定形無機粒子であれば公知のものが特に制限なく使用される。不定形フィラーAの平均粒子径が1～9μmの範囲を外れると、高い機械的強度を有する硬化体を得ることができない。さらに、不定形フィラーAの平均粒子径が9μmを越える場合には、硬化体の表面滑沢性が低下する。また、粒子径10μm以上の粒子が3重量%を越える場合は、粒子径10μm以上の粒子が破壊の開始点となるためと考えられるが、機械的強度が低いものとなる。ここで、平均粒子径とは平均体積粒子径を意味する(この点は、球状フィラーB、及び微細フィラーCについても同様である)。

【0027】不定形フィラーAは、上記条件を満足するものであればその材質(成分)は特に限定されないが、水に対して不溶である無機物が特に制限なく使用される。具体的には、ホウケイ酸ガラス、ソーダガラス、重金属(例えばバリウム、ストロンチウム、ジルコニウム)を含むガラス、アルミノシリケート、フルオロアルミノシリケート、ガラスセラミックス、シリカや、シリカ・ジルコニア、シリカ・チタニア、シリカ・アルミナ等の複合無機酸化物等が好適である。

【0028】なお、不定形フィラーAは、平均粒子径が上記範囲にある限り必ずしも单一のフィラーからなるものである必要はなく、平均粒子径や材質(成分)の異なる2つあるいはそれ以上の混合フィラーであってよい。

【0029】球状フィラーBは、平均粒子径が0.1を越え5μm以下である略球状無機粒子であれば公知のも

のが特に制限なく使用可能である。ここで略球状とは、走査型電子顕微鏡(以下、SEMと略す)でフィラーの写真を撮り、その単位視野内に観察される粒子が丸みをおびており、その最大径に直交する方向の粒子径をその最大径で除した平均均齊度が0.6以上であることを意味する。フィラーBの平均粒子径が0.1μm以下のときは、本発明の光硬化性歯科用修復材料中の無機充填材の充填率が低下し、機械的強度が低いものとなる。また、5μmよりも大きいときは光硬化性歯科用修復材料の単位体積当たりの略球状無機粒子の表面積が低下し、高い機械的強度を有する硬化体を得る事ができない。更に、形状が略球状でない場合は充填量を目的とする範囲まで上げることが困難となり、高い機械的強度を有する硬化体を得る事ができない。

【0030】球状フィラーBは、上記条件を満足するものであればその材質(成分)は特に限定されないが、非晶質シリカ、シリカジルコニア、シリカチタニア、シリカチタニア-酸化バリウム、石英、アルミナ等の無機酸化物であるのが一般的である。これら無機酸化物としては、高温で焼成する際に緻密な前記無機酸化物を得やすくする等の目的で、少量の周期律表第I族の金属の酸化物を無機酸化物中に存在させた複合酸化物も用いることができる。球状フィラーBの材質としては、X線造影性を有し、より耐摩耗性に優れた硬化体が得られることから、シリカとジルコニアとを主な構成成分とする複合酸化物が特に好適に用いられる。

【0031】また、球状フィラーBは、その平均粒子径が上記範囲内にあれば、必ずしも单一のフィラーである必要はなく、例えば特公平3-10603号に示されるように、平均粒子径や材質(成分)が異なるフィラーを混合したものであってよい。

【0032】また、上記無機粒子の粒子径分布は特に限定されないが、粒子径の変動係数が0.3以内にあるような単分散性に優れたものである場合に本発明の光硬化性歯科用修復材料の操作性が良好となる。

【0033】球状フィラーBの製造方法は特に限定されないが、工業的には金属アルコキシドの加水分解によって製造するのが一般的である。また、球状フィラーBの表面安定性を保持するために表面のシラノール基を減ずるのが好ましく、そのためには、500～1000℃の温度で焼成する手段がしばしば好適に採用される。

【0034】本発明で使用される微細フィラーCは、その平均粒子径が0.01～0.1μmの範囲である無機微粒子であれば特に限定されない。微細フィラーCの粒子の形状は、特に限定されず略球状、針状、板状、不定形状等任意の形状を取り得る。しかしながら、硬化体の強度や表面滑沢性の点からは、略球状の粒子を用いるのが好適である。また、その材質(成分)も特に限定されず、球状フィラーBと同様の材質のものが制限無く使用できる。



【0035】なお、微細フィラーCは、平均粒子径が上記範囲にある限り必ずしも単一のフィラーからなるものである必要ではなく、平均粒子径や材質（成分）の異なる2つあるいはそれ以上の混合フィラーであってもよい。

【0036】一般に好適に使用される微細フィラーCを具体的に例示すると、例えば超微粉末シリカ、超微粉末アルミナ、超微粉末ジルコニア、超微粉末チタニア、非晶質シリカ、シリカージルコニア、シリカーチタニア、シリカーチタニアー酸化バリウム、石英、アルミナ等の無機酸化物である。さらに、上記無機酸化物を高温で焼成する際に緻密なものを得やすくする等の目的で、少量の周期律表第I族の金属の酸化物を無機酸化物中に存在させた複合酸化物も用いることができる。

【0037】本発明で使用するフィラー〔III〕は、上記不定形フィラーA、球状フィラーB、および微細フィラーCの混合物からなるが、それぞれの配合割合は以下のとおりである。なお、説明を簡略化するため、上記各フィラーの重量をそれぞれ単に（A）、（B）、及び（C）で表す。

【0038】まず、球状フィラーBおよび微細フィラーCの配合割合は、これらの合計量を100重量%としたとき、球形フィラーBが50～99重量%、好ましくは60～90重量%であり、微細フィラーCが50～1重量%、好ましくは40～10重量%である。即ち、球状フィラーBの配合量は〔(B) / (B) + (C)〕で表して、0.5～0.99、好ましくは0.6～0.9であり、微細フィラーCの配合量は〔(C) / (B) + (C)〕で表して、0.01～0.5、好ましくは0.1～0.4である。

【0039】上記の配合割合において、球状フィラーBが50重量%よりも小さい場合（微細フィラーCが50重量%よりも大きい場合）には、光硬化性歯科用修復材料の重合硬化後の機械的強度が低下する。逆に、球状フィラーBが99重量%よりも大きい場合にも、光硬化性歯科用修復材料の重合硬化後の機械的強度が低下する。

【0040】そして、不定形フィラーAの配合量と球状フィラーBおよび微細フィラーCの合計量との割合は、球状フィラーBおよび微細フィラーCの合計重量に対する不定形フィラーAの重量の比、即ち〔(A) / (B) + (C)〕で表して、0.3～3、好ましくは0.4～2.3の範囲である。上記重量比〔(A) / (B) + (C)〕が0.3より小さい場合及び3より大きい場合には、球形フィラーBと微細フィラーCの合計量が前記範囲を満足したとしても高い機械的強度を有する硬化体を得る事が困難となる。

【0041】また、フィラー〔III〕は、重合性单量体への分散性を改良する目的でその表面を疎水化することが好ましい。かかる疎水化処理は特に限定されるものではなく、公知の方法が制限なく採用される。代表的な疎水化処理方法を例示すれば、疎水化剤としてシランカッ

プリング剤、例えばヤーメタクリロイルオキシアルキルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラサン等の有機珪素化合物による処理や、チタネート系カップリング剤を用いる方法、粒子表面に前記重合性单量体をグラフト重合させる方法がある。この様な処理は不定形フィラーA、球状フィラーB、および微細フィラーCを混合した後に行なっても良く、それぞれのフィラーについて予め行っておいても良い。

【0042】本発明の光硬化性歯科用修復材料においては、上記フィラー〔III〕の配合量は重合性单量体100重量部に対して、300～1900重量部、好ましくは500～1200重量部でなければならない。フィラー〔III〕の配合量が300重量部より少い場合は、充填率が充分でないために高い機械的強度を有する硬化体を得る事が困難となる。また、1900重量部より多い場合は、重合性单量体中に無機充填材が均一に分散し得なくなり、機械的強度が低いものとなる。

【0043】上記フィラー〔III〕においては、その構成成分である不定形フィラーA、球状フィラーB、および微細フィラーCとの分散性が高い方が、得られる硬化体の強度の点から好ましい。このような分散性については、特開平8-12305号公報に記載されているように、フィラー〔III〕における、細孔径0.08μm以上の強凝集細孔の容積で評価することが出来る。

【0044】ここで、細孔径及び強凝集細孔の容積は水銀圧入法で測定でき、細孔径は加圧時の細孔容積測定で求められた細孔分布から決定され、各径の強凝集細孔の容積は減圧時に測定された細孔容積曲線に基づき、減圧時の測定の際と加圧時の測定の際の細孔径のシフトを考慮して求められる値である。

【0045】フィラー〔III〕においては、その細孔径0.08μm以上の強凝集細孔の容積が0.1(c c/g-フィラー)以下であるときに、その得られる硬化体の機械的強度が特に高く、この様な分散状態のフィラー〔III〕を用いるのが好適である。この様な分散は、例えばフィラー〔III〕を純水等の媒体中で超高压衝撃型乳化分散機ナノマイザーを用いて60MPaのような高い処理圧で分散させることによって実現することが出来る。

【0046】本発明の光硬化性歯科用修復材料においては、光重合開始剤として前記一般式（1）で示されるビスアシルホスフィンオキサイドを使用することが極めて重要である。該ビスアシルホスフィンオキサイドを使用しない場合には、硬化体の機械的強度や表面滑潤性を損なわずに環境光に対する安定性を高めることが出来る。

【0047】上記ビスアシルホスフィンオキサイドは前記一般式（1）で示されるものであれば、公知の化合物が何ら制限なく用いられる。ここで、前記一般式（1）において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、互いに独



立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、又は置換もしくは非置換のアリール基であり、R<sub>6</sub>はアルキル基、アルケニル基、又は置換もしくは非置換のアリール基である。なお、R<sub>1</sub>乃至R<sub>6</sub>における上記置換アリール基の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基である。該置換基がアルキル基又はアルコキシ基である場合には、その炭素数は何れについても1~3であるのが好適である。

【0048】前記一般式(1)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>におけるハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子の各ハロゲン原子が好適に使用される。

【0049】また、前記一般式(1)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>におけるアルキル基、およびアルケニル基は特に限定されないが、一般的には炭素数1~18の直鎖状または分岐状のものが好適である。一般に好適に使用される該アルキル基の具体例を提示すると、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、iso-ブロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-オクチル基等が挙げられ、該アルケニル基としては、アリル基、3-ブテニル基、3-オクテニル基等が挙げられる。

【0050】また、前記一般式(1)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>におけるアルコキシ基、アルキルチオ基は特に限定されないが、一般的には炭素数1~18の直鎖状あるいは分岐状のアルキル基を含む基が好適である。一般に好適に使用される該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基等が挙げられ、該アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、n-ブロピルチオ基等が挙げられる。

【0051】また、前記一般式(1)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>における置換若しくは非置換のアリール基は、特に制限はないが、一般に好適な基を例示すれば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メトキシフェニル基、ジクロロフェニル基等が挙げられる。

【0052】さらに、前記一般式(1)中、R<sub>6</sub>におけるアルキル基またはアルケニル基の炭素数も特に限定されないが、一般的には炭素数1~18の直鎖状あるいは分岐状のものが好適である。一般に好適に使用される該アルキル基またはアルケニル基としては前記したものと同様な基が挙げられる。

【0053】さらにまた、前記一般式(1)中、R<sub>6</sub>における置換若しくは非置換のアリール基は、特に制限はないが、一般に好適な基を例示すれば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メトキシフェニル基、ジクロロフェニル基等が挙げられる。

【0054】本発明で好適に使用される上記ビスマルホスフィンオキサイドを具体的に例示すると、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオ

キサイド、ビス-(2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-ブロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,5,6-トリメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

【0055】当該ビスマルホスフィンオキサイドは1種あるいは2種以上を混合して用いても差し支えない。

【0056】該ビスマルホスフィンオキサイドの添加量は重合性单量体100重量部に対して0.01~5重量部、より好ましくは0.1~5重量部である。添加量が重合性单量体100重量部に対して0.01未満の場合には、重合が十分に進行せず、5重量部よりも多い場合には、硬化体の諸物性、特に耐光性の低下や着色が大きくなるため好ましくない。

【0057】なお、本発明においては、前記ビスマルホスフィンオキサイドは、本発明の効果を損なわない範囲で、熱重合用及び/又は他の光重合開始剤と併用する事もできる。但し、他の光重合開始剤と併用する場合には、環境光に対する安定性を損なわないために当該他の光重合開始剤の使用量は重合性单量体100重量部に対して5重量部、好ましくは3重量部以下である必要がある。併用可能な他の重合開始剤に何等制限はないが、好適に使用される他の重合開始剤としては次のようなものが挙げられる。

【0058】即ち、熱重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサンエート、tert-ブチルパーオキシジカルボネート、ジイソプロピルパーオキシジカルボネート等の過酸化物、アソビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、トリブチルボラン、トリブチルボラン部分酸化物、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、テトラキス(p-フロロオロフェニル)ホウ酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸トリエタノールアミン塩等のホウ素化合物、5-ブチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸等のバルビツール酸類、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム等のスルフィン酸塩類等が挙げられる。

【0059】また、紫外線または可視光線重合開始剤として、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾ



インアルキルエーテル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールなどのベンジルケタール類、ベンゾフェノン、4, 4'-ジメチルベンゾフェノン、4-メタクリロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、ジアセチル、2, 3-ペニタジオンベンジル、カシファーキノン、9, 10-フェナントラキノン、9, 10-アントラキノンなどの $\alpha$ -ジケトン類、2, 4-ジエトキシチオキサンソン、2-クロロチオキサンソン、メチルチオキサンソン等のチオキサンソン誘導体が挙げられる。

【0060】上記他の重合開始剤はそれぞれ単独で併用されるだけでなく、必要に応じて複数の種類を組み合わせて併用することもできる。

【0061】さらに本発明の光硬化性歯科用修復材では、前記ビスアシルホスフィンオキサイドをアミン化合物と組み合わせて用いることにより、得られる硬化体の強度を更に高くすることもできる。

【0062】好適に使用可能なアミン化合物を具体的に例示すれば、n-ブチルアミン、n-ヘキシリアミン、n-オクチルアミン、アニリン等の1級のアミン；N-メチルアニリン、N-メチル-p-トルイジン、ジブチルアミン、ジフェニルアミン等の2級アミン；トリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N'-ジメチルアニリン、N, N'-ジベンジルアニリン、N, N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート、p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジメチルアミノ安息香酸アミル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、N, N'-ジメチルアンスラニックアシッドメチルエステル、p-ジメチルアミノフェニルアルコール、N, N'-ジ(β-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N, N'-ジメチル-p-トルイジン、N, N'-ジエチル-p-トルイジン等の第3級アミン類が挙げられる。

【0063】当該アミン化合物は1種あるいは2種以上を混合して用いてもよく、また添加量は、重合性単量体100重量部に対して0.01~5重量部、より好ましくは0.1~5重量部添加するのがよい。

【0064】また、本発明の光重合性歯科用修復材料には、その効果を阻害しない範囲で、公知の添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、重合禁止剤、酸化防止剤、顔料、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0065】本発明の光硬化性歯科用修復材は、一般に、前記各必須成分及び必要に応じて各任意成分を所定量とり、これらを混合して真空脱泡し、一旦ペースト状の光硬化性歯科用修復材料とした後、歯牙の形態に成形した後、硬化させて使用される。

【0066】その一般的な成形、硬化方法としては、

(1) 修復すべき歯の窩洞に直接充填し、歯牙の形に形成した後に専用の光照射器にて強力な光を照射して重合硬化させる方法、(2) 口腔外で支台模型上、または金属フレーム上に築盛し、歯牙の形に形成して重合硬化さ

せてから歯科用接着剤等を用いて口腔内に装着して歯の修復を行う方法等が挙げられる。

【0067】本発明の修復材料を硬化させるための光源としては、光重合開始剤であるビスアシルホスフィンオキサイドの光分解に有効な波長、即ち250~500nmの範囲の波長光を放射するものが適当である。好適に用いられる光源用のランプとしては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、高化学蛍光管、キセノンランプ、ハロゲンランプを挙げることができる。照射時間はランプの輝度および照射距離に依存するが、この種の作業の常識となっている照射時間(1秒~10分)で充分であるようにランプの輝度と照射距離は設定すればよい。

【0068】光照射により硬化した硬化体は、そのままでも修復材料として使用可能であるが、加熱を行うと更に機械的強度が増大し、特に歯冠材料として好ましいものとなる。効果的な加熱温度は80~120℃であつて、1分以上の加熱時間を行うのが好適である。加熱の時期は光照射により硬化が起きた時点以降であれば、築盛されたペーストが流れ歯冠の形態が崩れることもない。

#### 【0069】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0070】なお、実施例、および比較例で用いた重合性単量体、光重合開始剤、アミン化合物は以下の通りである。

##### 【0071】(a) 重合性単量体

ビスマタクリロイルエトキシフェニルプロパン(以下、D-2, 6Eと略す。)

トリエチレングリコールジメタクリレート(以下、3Gと略す。)

1, 6-ビス(メタクリルエチルオキシカルボニルアミノ)-2, 2-4-トリメチルヘキサン(以下、UDMAと略す。)

##### (b) 光重合開始剤

ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド(以下、BAPO-1と略す。)

ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルフェニルホスフィンオキサイド(以下、BAPO-2と略す。)

カンファーキノン(以下、CQと略す。)

##### (c) アミン

p-ジメチルアミノ安息香酸エチル(以下、DMBEと略す。)

N, N'-ジメチル-p-トルイジン(以下、DMPTと略す。)

##### (d) フィラー

不定形シリカージルコニア、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピ



ルトリメトキシシラン表面処理物、平均粒子径；3.4  $\mu\text{m}$ 、粒子径10  $\mu\text{m}$ 以上の粒子が1.0重量%（以下、A-1と略す。）

不定形シリカージルコニア、マーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン表面処理物、平均粒子径；3.0  $\mu\text{m}$ 、粒子径10  $\mu\text{m}$ 以上の粒子が4.5重量%（以下、A-2と略す。）

球状シリカージルコニア、平均粒子径；0.52  $\mu\text{m}$ （以下、B-1と略す。）

球状シリカ、平均粒子径；0.62  $\mu\text{m}$ （以下、B-2と略す。）

球状シリカーチタニア、平均粒子径；0.08  $\mu\text{m}$ （以下、C-1と略す。）

球状シリカージルコニア、平均粒子径；0.06  $\mu\text{m}$ （以下、C-2と略す。）

また、以下の実施例、比較例に示したフィラーの強凝集細孔容積、光硬化性組成物の調製、硬化特性（環境光安定性、硬化深度、表面未重合量、色調変化量）、硬化体の機械的強度（曲げ強度、破壊韌性値）の測定は以下の方法に従った。

#### 【0072】（1）強凝集細孔容積

充分に乾燥させたフィラー約0.2gを計り取り、水銀圧入法細孔分布測定装置（カルロエルバ製、ポロシメーター2000）にて、加圧時及び減圧時の細孔径および細孔分布を測定した。この結果から、特開平8-12305号公報に記載の方法に従って0.08  $\mu\text{m}$ 以上の細孔径を有する強凝集細孔の容積（以下、単に凝集細孔容積という。）を求めた。

#### 【0073】（2）光硬化性歯科用材料の調製

重合性単量体に対し所定量の光重合開始剤を加え暗所下にて均一に溶解して得た重合性単量体溶液と所定量のフィラーとをメノウ乳鉢に入れ、暗所にて十分に混練して真空脱気してペースト状の均一な硬化性組成物とした。

#### 【0074】（3）環境光安定性

ペースト状の硬化性組成物試料表面が10000ルックスになるように光源と試料との距離を設定した。光源には、15W蛍光灯（松下電器製、商品名パルック）を用い、試料表面の照度は、照度計（東京硝子器械製、デジタルルックスメーター FLX-1330）を用いて測定した。

【0075】作製したペースト状の硬化性組成物を白色練和紙に米粒大に数個採り、試料とした。これらの試料に上記蛍光灯の光を照射しながら、10秒ごとに試料を押しつぶし、試料内部が硬化し始めた時点を操作余裕時間とし、環境光安定性の指標とした。

#### 【0076】（4）硬化深度

調製した光硬化性歯科用材料を直径4mm、深さ10mmの円筒状の孔を有するステンレス製割型に填入し、ポリプロピレンフィルムで圧接後、可視光線照射器（トクヤマ製、トクソーボックスライト）を用いて圧接面から

3分間照射した。次いで、割型より重合硬化体を取り出し、未硬化部分をプラスチックスパチュラを用いて削り取り、マイクロメーターを用い重合硬化体の長さを測定し、その長さを硬化深度とした。

#### 【0077】（5）表面未重合量の測定

調製した光硬化性歯科用材料を直径6mm、深さ1.5mmの円筒状の孔を有するポリアセタール製割型に填入し、ポリプロピレンフィルムで圧接後、可視光線照射器（トクヤマ製、トクソーボックスライト）を用いて、圧接面から1分間照射した。次いで割型より重合硬化体を取り出し、エタノールにて超音波洗浄を3分間行った。洗浄前後の重量差を測定し、洗浄によって除かれた重量を洗浄前の重量で除した値を表面未重合量とし、%で示した。該値は硬化体を研磨したときの表面滑沢性と相関しており、該値が小さいほど表面滑沢性が良好となる。

#### 【0078】（6）硬化体の機械的強度の測定

上記光硬化性歯科用材料を可視光線照射器（トクヤマ製、トクソーボックスライト、）を用いて、5分間照射した後、更に加熱重合器（トクヤマ製、TP-1000）にて100°C 15分間重合させた。その後37°C水中に24時間浸漬した後に試料片として使用した。

#### 【0079】（6-1）曲げ強度

2×2×25mmの角柱状の試料片を試験機（島津製作所製、オートグラフAG-5000D）にて、支点間距離20mm、クロスヘッドスピード1mm/分で3点曲げ破壊強度を測定した。

#### 【0080】（6-2）破壊韌性値

幅2mm×高さ4mm×長さ20mmの角柱状の試料片を作製し、その高さ方向にカッターで約2mmの亀裂を入れ、片側切り欠き入り3点曲げ試料片を作製する。この試料片を試験機（島津製作所製、オートグラフAG-5000D）に装着し、支点間距離16mm、クロスヘッドスピード1mm/分で3点曲げ試験を行い、その破壊強度から破壊韌性値を算出した。

#### 【0081】（7）色調変化量の測定

調製した光硬化性歯科用材料を直径7mm、深さ3mmの円筒状の孔を有するポリアセタール製型に填入し、ポリプロピレンフィルムで圧接後、ペーストの色調を色差計（東京電色製、TC-1800MKII）を用いて測定した。その後、可視光線照射器（トクヤマ製、トクソーパワーライト）を用いて圧接面および底面に各30秒間照射し、同様に硬化体の色調を測定した。下式により硬化前後の色調変化量を求めた。

#### 【0082】

$$\Delta L^* = L_1^* - L_2^*$$

$$\Delta a^* = a_1^* - a_2^*$$

$$\Delta b^* = b_1^* - b_2^*$$

$$\Delta E_{ab}^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

ここで、Lは明度指数、a、bは色質指数、 $(L_1^*, a_1^*, b_1^*)$ はペーストの色座標値、 $(L_2^*, a_2^*, b_2^*)$



$b_2^*$  は硬化体の色座標値、 $\Delta E_{ab}^*$  は硬化前後の色調変化量であり、 $\Delta E_{ab}^*$  の値が大きい程変色の度合いが大きいことを意味する。

#### 【0083】実施例1

B-1 (70 g) と C-1 (30 g) とを純水中に導入し、超高压衝撃型乳化分散機（特殊機化工業製、ナノマイザーNM-LA31）にて処理圧力60 MPaで粒子を分散させた。γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いて表面処理を行った後に溶媒を留去し乾燥して混合粒子を得た。上記の混合粒子と A-1 を重量比  $[(A-1) / (B-1) + (C-1)]$  で 1.0 の配合割合で乳鉢にとり、混合分散させフィラーを得た。このフィラーの細孔分布を測定した結果、0.08 μm 以上の細孔径を有する強凝集細孔の容積は 0.01 cc/g であった。一方、重合性単量体として D-2.6E (70 重量部)、3G (15 重量部) および、UD

MA (15 重量部) を用い、これに重合開始剤として BAPO-1 (0.5 重量部) を加え暗所下にて溶解し均一溶液を得た。前記単量体溶液 (100 重量部) にフィラー (670 重量部) を加えペースト状の均一な硬化性組成物を得た。この組成物について環境光安定性、硬化深度、表面未重合量、曲げ強度、破壊韌性値および色調変化量を測定した。その結果は、環境光安定性が 60 秒、硬化深度が 4.5 mm、表面未重合量が 1.6%、曲げ強度が 278 MPa、破壊韌性値が  $3.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $\Delta E_{ab}^*$  が 5.4 であった。

#### 【0084】実施例2

表1に示すように、実施例1と同じ単量体およびフィラー組成を用い、BAPO-1のかわりに BAPO-2 を用いて同様な測定を行った。結果を表2に示す。

#### 【0085】

#### 【表1】

| 実施例No. | フィラー組成  |      |         |      |          | 単量体組成/重量部 |        |    | 光重合開始剤 |        | アミン  |      | フィラー重量部 |     |
|--------|---------|------|---------|------|----------|-----------|--------|----|--------|--------|------|------|---------|-----|
|        | 球状フィラーB | 配合量1 | 微細フィラーC | 配合量2 | 不定形フィラーA | 配合量3      | D-2.6E | 3G | UDMA   | 重量部    | 重量部  | 重量部  |         |     |
| 1      | B-1     | 0.7  | C-1     | 0.3  | A-1      | 1.0       | 70     | 15 | 15     | BAPO-1 | 0.5  |      | 670     |     |
| 2      | B-1     | 0.7  | C-1     | 0.3  | A-1      | 1.0       | 70     | 15 | 15     | BAPO-2 | 0.5  |      | 670     |     |
| 3      | B-1     | 0.7  | C-1     | 0.3  | A-1      | 1.0       | 70     | 15 | 15     | BAPO-1 | 0.5  | DMPT | 0.3     | 670 |
| 4      | B-1     | 0.7  | C-1     | 0.3  | A-1      | 1.0       | 70     | 15 | 15     | BAPO-1 | 0.5  | DMBE | 0.5     | 670 |
| 5      | B-1     | 0.7  | C-1     | 0.3  | A-1      | 1.0       | 70     | 15 | 15     | BAPO-2 | 0.5  | DMPT | 0.3     | 670 |
| 6      | B-1     | 0.7  | C-1     | 0.3  | A-1      | 1.0       | 70     | 15 | 15     | BAPO-2 | 0.5  | DMBE | 0.5     | 670 |
| 7      | B-1     | 0.7  | C-2     | 0.3  | A-1      | 1.0       | 70     | 15 | 15     | BAPO-1 | 0.5  |      |         | 670 |
| 8      | B-2     | 0.8  | C-2     | 0.2  | A-1      | 1.0       | 70     | 15 | 15     | BAPO-1 | 0.5  |      |         | 625 |
| 9      | B-1     | 0.7  | C-1     | 0.3  | A-1      | 1.0       | 70     | 15 | 15     | BAPO-1 | 0.5  |      |         | 670 |
| 比較例1   | B-1     | 0.7  | C-1     | 0.3  | A-1      | 1.0       | 70     | 15 | 15     | CQ     | 0.5  | DMBE | 0.5     | 670 |
| 比較例2   | B-1     | 0.7  | C-1     | 0.3  | A-1      | 1.0       | 70     | 15 | 15     | CQ     | 0.05 | DMBE | 0.5     | 670 |
| 比較例3   | B-1     | 0.7  | C-1     | 0.3  | A-2      | 1.0       | 70     | 15 | 15     | BAPO-1 | 0.3  |      |         | 670 |

【0086】但し、表中、配合量1、2、3は以下のとおりである。

【0087】配合量1：球状フィラーBと微細フィラーCの合計量に対する、球状フィラーBの配合量。重量比  $[(B) / (B + C)]$

配合量2：球状フィラーBと微細フィラーCの合計量に対する、微細フィラーCの配合量。重量比  $[(C) /$

$(B + C)]$

配合量3：球状フィラーBと微細フィラーCの合計量に対する、不定形フィラーAの配合量。重量比  $[(A) / (B + C)]$

#### 【0088】

#### 【表2】

| 実施例No. | 凝集細孔容積<br>cc/g | 環境光安定性<br>秒 | 硬化深度<br>mm | 表面未重合量<br>% | 曲げ強度<br>MPa | 破壊韌性値<br>MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ | 色調変化量<br>$\Delta E_{ab}^*$ |
|--------|----------------|-------------|------------|-------------|-------------|---------------------------------|----------------------------|
| 1      | 0.01           | 60          | 4.5        | 1.6         | 278         | 3.2                             | 5.4                        |
| 2      | 0.01           | 60          | 4.6        | 1.7         | 275         | 3.2                             | 5.4                        |
| 3      | 0.01           | 50          | 4.7        | 1.3         | 286         | 3.3                             | 5.5                        |
| 4      | 0.01           | 60          | 4.6        | 1.2         | 278         | 3.2                             | 5.1                        |
| 5      | 0.01           | 50          | 4.6        | 1.3         | 281         | 3.3                             | 5.4                        |
| 6      | 0.01           | 60          | 4.5        | 1.3         | 273         | 3.2                             | 5.3                        |
| 7      | 0.02           | 60          | 4.5        | 1.6         | 278         | 3.2                             | 3.9                        |
| 8      | 0.02           | 60          | 4.4        | 1.7         | 268         | 3.1                             | 6.2                        |
| 9      | 0.11           | 60          | 4.4        | 1.6         | 261         | 3.0                             | 5.5                        |
| 比較例1   | 0.01           | 20          | 5.6        | 1.6         | 278         | 3.2                             | 10.5                       |
| 比較例2   | 0.01           | 60          | 4.9        | 4.1         | 220         | 2.3                             | 6.4                        |
| 比較例3   | 0.01           | 60          | 4.4        | 1.6         | 185         | 2.0                             | 5.5                        |

#### 【0089】実施例3～4

実施例1と同じ単量体およびフィラー組成を用い、光重合開始剤 BAPO-1 に表1に示したアミンを加えて同

様な測定を行った。結果をあわせて表2に示す。実施例

5～6

実施例2と同じ単量体およびフィラー組成を用い、光重



合開始剤B A P O - 2 に表 1 に示したアミンを加えて同様な測定を行った。結果をあわせて表 2 に示す。実施例 7 ~ 8

実施例 1 と同じ単量体および光重合開始剤を用い、フィラー組成を表 1 に示したフィラーにかえて同様な測定を行った。結果をあわせて表 2 に示す。

#### 【0090】実施例 9

実施例 1 で B - 1 と C - 1 の混合と分散を容量 2 リットルのポールミルを用いて 2 時間行った以外は同様に行つた。結果をあわせて表 2 に示す。

#### 【0091】比較例 1 ~ 2

実施例 1 と同じ単量体およびフィラー組成を用い、B A P O - 1 のかわりに表 1 に示した光重合開始剤を用いて同様な測定を行った。結果をあわせて表 2 に示す。

【0092】比較例 1 は光重合開始剤として C Q を用いた例を示したが、表面未重合量、曲げ強度および破壊韌性値は良好であったものの、実施例と比較して色調変化量は増大し、環境光安定性は低下した。

【0093】比較例 2 は光重合開始剤として C Q を用い、添加量を減少させた例を示したが、実施例と比較して、環境光の安定性、色調変化量は良好であったもの

の、表面未重合量の増加、曲げ強度および破壊韌性値の低下を招いた。

#### 【0094】比較例 3

実施例 1 と同じ単量体および光重合開始剤を用い、フィラー組成を表 1 に示したフィラーにかえて同様な測定を行った。結果をあわせて表 2 に示す。

【0095】比較例 3 は不定形フィラー A として平均粒子径；3. 0  $\mu\text{m}$ 、粒子径 1.0  $\mu\text{m}$  以上の粒子が 4. 5 重量% の不定形シリカージルコニアを用いた例を示したが、実施例と比較して、環境光の安定性、表面未重合量および色調変化量は良好であったものの、曲げ強度および破壊韌性値の低下を招いた。

#### 【0096】

【発明の効果】本発明の光硬化性歯科用修復材は、従来修復材の“非常に高い機械的強度、良好な表面滑沢性、および色調変化が少ない”と言う優れた特徴を保持したまま、更に環境光に対する安定性という特徴を有する。

【0097】即ち、本発明は、従来修復材の長所を保つたまま、使用に際しての操作性（作業性）を改良するという効果を奏する。



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-171404

(43)Date of publication of application : 02.08.1986

(51)Int.CI.

A61K 6/08

(21)Application number : 60-010926

(71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.1985

(72)Inventor : OKABAYASHI NANYOU  
YUASA SHIGEKI  
KUSUMOTO KOJI

## (54) COMPLEX RESTORATIVE DENTAL MATERIAL

### (57)Abstract:

PURPOSE: A pasty complex restorative dental materials having high content of filler and enough fluidity to extend sufficiently to the interior of the capillary of hollow wall of dental pulp, containing a filler having a specific size, specific particle diameter distribution, shape, etc. a polymerizable monomer, and a polymerization initiator.

CONSTITUTION: In a restorative dental material containing a polymerizable monomer, a filler, and a polymerization initiator, a filler comprising (A) 10W90wt% nonspherical particles having 1.0W100  $\mu$  m average particle diameter, (B) 45W5wt% spherical particles having 1.0W100  $\mu$  m average particle diameter, and (C) 45W5wt% spherical particles having 0.1W1.0  $\mu$  m average particle diameter is used. The component A is preferably a mixture of an inorganic compound (e.g., zirconium oxide, or barium sulfate) having impermeability to X-rays and an inorganic compound (e.g.,  $\alpha$ -quartz) having permeability to X-rays. The restorative dental material has high filler ratio permeated into the interior of capillary, improved adhesivity to the tooth and sealing properties, and sufficient hardness.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-171404

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
A 61 K 6/08識別記号 厅内整理番号  
7166-4C

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月2日

審査請求 未請求 発明の数 1. (全14頁)

⑮ 発明の名称 複合修復材

⑯ 特 願 昭60-10926

⑯ 出 願 昭60(1985)1月25日

⑰ 発明者 岡林 南洋 横浜市戸塚区保野町1403  
 ⑰ 発明者 湯浅 茂樹 藤沢市円行1268-2  
 ⑰ 発明者 楠本 紘士 鎌倉市梶原2-8-6  
 ⑰ 出願人 徳山曹達株式会社 徳山市御影町1番1号

## 明細書

1. 発明の名称 複合修復材

2. 特許請求の範囲

- (1) 重合性单量体、充填材、及び重合開始剤を含む複合修復材において、充填材として、  
 (a) 平均粒径が 1.0 ~ 100  $\mu\text{m}$  である非球形状粒子 (A) 10 ~ 90 重量% と  
 (b) 平均粒径が 1.0 ~ 100  $\mu\text{m}$  である球形状粒子 (B) 45 ~ 5 重量% と  
 (c) 平均粒径が 0.1 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  である球形状粒子 (C) 45 ~ 5 重量% とを含有する充填材を用いることを特徴とする複合修復材。
- (2) 非球形状粒子 (A) が X 線不透過性無機化合物である特許請求の範囲(1)記載の複合修復材。
- (3) X 線不透過性無機化合物が酸化ジルコニアム、酸化バリウム、硫酸バリウム、酸化ランタン、酸化ハフニウム又はこれらの少くとも 1 成分を含有する複合酸化物である特許請求の範囲(2)記載の複合修復材。

(4) 非球形状粒子 (A) が X 線不透過性無機化合物と X 線透過性無機化合物との混合物である特許請求の範囲(1)記載の複合修復材。

(5) 球形状粒子 (C) の標準偏差値が 1.30 以下である特許請求の範囲(1)記載の複合修復材。

3. 発明の詳細な説明

## (臨床上の利用分野)

本発明は、特定した少なくとも 3 種類の混合粒子を充填材として用いることを特徴とする複合修復材に関する。複合修復材は、例えば歯科分野全般に亘って使用され、口腔内で治療しようとする歯牙に充填あるいは塗布後、重合させるもの、あるいは口腔外で適当な形態を付与し、重合させた後、歯牙に接着または合着させるものなどがある。

(従来技術及び発明が解決しようとする問題点) 歯科用に使用する複合修復材は、その使用上の特殊性から通常の複合材料と異なり、液状の重合性单量体と無機材料を主成分とする充填材とのペースト状混合物の形でユーザーに渡り、口腔内あるいは口腔外での医師による諸操作の過程で重合



硬化した後、通常の硬い複合材料となるものである。従って、このような複合修復材料に要求される性能は、ペースト状混合物に要求される性能と重合硬化後の硬い材料に要求される性能に区別されている。すなわち、前者はペーストを練り合わせたり充填したり歯の形に形成したりする操作性能にかかる性質であり、後者は通常の材料に要求される圧縮強度、引張強度などの機械的、物理的諸性質である。

このような複合修復材料に要求される諸性能を高めるために、これまでに重合性単量体の化学構造、あるいは充填材の材質、粒径、形状等の点で多くの工夫、改善がなされてきた。例えば、重合性単量体では、アクリレート化合物やメタクリレート化合物、充填材の材質としては、無機充填材、樹脂や複合樹脂、粒径については大小の充填材を組み合わせる方法等がある。また、形状についても繊維状、球状、棒状、不定形などが検討され、従来の重合性単量体単独の材料に比べてより優れた諸性能の材料が得られるようになっている。し

かしながら、一方では、歯科用に使用される複合修復材料は従来のような単なるう食窩洞の充填修復というような単純な使われ方から、最近では、例えば抜歯後の歯根部の空隙を埋めると同時に、失われた歯冠部の形態を回復するために用いられる等、従来、金属材料が用いられていたような部位の修復に応用する試みがなされていた。

このような特殊な用途に応用される場合には、従来の複合修復材料に要求された性能に加えて更に新たな性能が要求される。例えば上記した抜歯後の支台築造用に用いる場合には、次のような点で特に優れた性能の複合修復材料が望まれている。

まず、硬化前のペースト状複合修復材の段階では、第1に修復材を抜歯後の歯槽腔に充填する際に腔内に容易に導入できることは勿論のこと、さらに歯槽腔壁に無数に存在する歯牙細管の内部にまですみやかにゆきわたる流動性を有することが重要である。第2に、失われた歯冠部の形態を回復する機能を果すために、形態付与を容易にする適度なペーストの硬さが流動性に加えて要

求される。

次に、このように充填と形成を終えたペーストは重合硬化反応によって口腔内の諸々の力に耐える硬い複合修復材となるわけであるが、この際に最も重要なことは重合硬化に伴う体積の収縮である。すなわち、硬化時における収縮の程度（以下、重合収縮率と呼ぶ）が小さいもの程、歯質と複合修復材料の界面におけるひずみや間隙が小さく、密着性、密封性に優れた修復材料と言える。

さらに、重合硬化した複合修復材はまわりを歯牙組織や金属材料に覆われた状態で、口腔内の苛酷な条件下にさらされることになるが、この際最も重要な性質は複合修復材の熱的性質である。すなわち、修復材料の熱膨張係数がまわりの歯牙組織や金属材料のそれらに近い程、界面の局所的応力が少なく、優れた修復材料と言える。

また例えば口腔内で硬化した樹脂の状態を観察するためしばしばX線写真が利用されるが、かかる目的のためにはX線不透過性の充填材であることが望まれる。

以上のような複合修復材の硬化に伴う体積の収縮率や硬化後の熱膨張係数は、複合修復材の構成成分の一つである重合性単量体の種類にも関係するが、その程度は小さく、大部分は他の一つの構成成分である無機充填材の含有率に大きく依存する。すなわち、無機充填材の含有率が高い程、重合収縮率は小さく熱膨張係数も小さくなる。

以上のように、できるだけ無機充填材の含有率が高く、しかもその状態で歯槽腔内はもとより腔内壁にある歯牙細管の内部までゆきわたる流動性と形態付与を容易にする適度な硬さを同時に有するペースト状の複合修復材を得るために、特に充填材の大きさ、粒径分布、形状などについて従来より種々検討されてきたが、未だ解決されるに至っていない。例えば、特公昭44-19388号では、1~100μmの大きさの無機小球を充填材に用いることが提案されているが、このような1μm以上の比較的大きな粒径の充填材のみを用いる方法では充填材の含有率を高めることはできるが、同時に、流動性が低下し、細部へのすみや



かな充填が不十分となる。またドイツ特許公開公報第2,403,211号では0.7μm以下の充填材を使用することが提案されているが、この場合には、流動性は改善されるが形態の付与が困難である。さらに、特開昭57-120506号公報では、0.5μmよりも小さく好ましくは0.1μm以下の充填材を10~55%と0.5~80μmの充填材とを混合して用いることが提案されている。

しかしながら、本公報に具体的に使用されているおよそ  $0.02 \mu\text{m}$  程度の超微粒子を使用した場合には、歯髄腔内全体では高い充填材含有率が達成されるが、象牙細管のような微細な局所空隙においては混合充填材中大きな粒径の充填材は歯髄腔内に残り、超微粒子部分と重合性单量体からなる無機充填材含量の低い複合修復材のみが進入する。

象牙細管のような局部空隙内における複合修復材中の充填材含有率（以下、細部充填材含有率と称す）は、歯質組織と硬化複合修復材との界面の密封性、密着性に關係する重要な因子となる。す

なわち、繊部充填材含有率が低下すると局所空隙内における複合修復材の重合硬化に伴う体積の収縮が増大し、その結果歯質との間にひずみや空隙が生じ、界面の密封性、密着性が低下する。

このような理由から、上記公報に提案された方法では界面における密封性、密着性が十分とは言えず、さらに、細部充填材含有率を高める方法が開発されている。

### 〔問題点を解決するための手段〕

以上述べたような歯科用複合修復材に望まれる問題を解決するために、本発明者らは複合修復材の構成成分の一つである充填材に特に注目し、その形状や粒径分布について観察研究した結果、充填材として特定した少なくとも3種類の平均粒径を有する混合粒子を用いることにより、充填材の含有率が高くしかも歯髓腔壁の細管内部にも十分ゆきわたる流动性を持ち、細管内部に進入した部分の細部充填材含有率が高く、歯質密着性や密封性の優れた、しかも歯冠部の形態を形成するに十分な硬さをも同時に有するペースト状の複合修復

材を完成し、ここに提案するに至った。

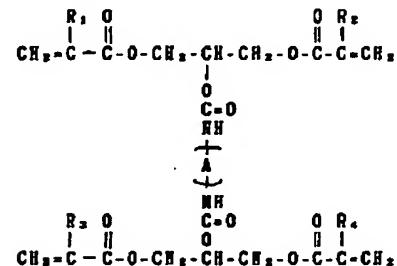
即ち、本発明は重合性单量体、充填材、及び重合開始剤を含む複合修復材において、充填材として、

- (a) 平均粒径が  $1.0 \sim 100 \mu\text{m}$  である非球形状  
粒子 (A)  $10 \sim 90$  重量% と  
(b) 平均粒径が  $1.0 \sim 100 \mu\text{m}$  である球形状粒  
子 (B)  $45 \sim 5$  重量% と  
(c) 平均粒径が  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  である球形状粒子  
(C)  $45 \sim 5$  重量%

とを含有する充填材を用いることを特徴とする複合修復材である。

本発明で用いる重合性单量体は特に限定されず、例えば歯科用複合修復材として使用される公知のものが使用できる。一般に好適に使用される重合性单量体を例示すれば、種々のアクリル酸化合物、メタクリル酸化合物、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、ウレタン系化合物、スチレン系化合物等歯科用として使用可能な重合性化合物が限定されずに用いることができる。更

に具体的に、上記化合物を例示すると、2, 2-ビス[4(2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン、メチルメタクリレート、ビスマタクリロエトキシフェニルプロパン、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリート、トリメチロールエタントリメタクリレート、及び下記構造式で示されるウレタン系化合物等がある。



ただし、上記式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は同種ま



たは異種のHまたはCH<sub>3</sub>で、-A-は-CH<sub>2</sub>-、  
-CH<sub>2</sub>-または-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-が好適である。

本発明で用いる重合開始剤は特に限定されず公知のものが使用できる。一般に重合開始剤は複合修復材の重合手段によって異なる。この重合手段には、紫外線、可視光線、等の光エネルギーによるもの、過酸化物と促進剤との反応によるもの、加熱または加温によるもの等があり、必要に応じその重合手段を選ぶことができる。例えば光エネルギーによる場合には、重合開始剤として例えばα-ジケトン化合物、第3級アミン化合物、具体的にはカソフアーキノンとN,N-ジメチル- $\alpha$ -トルイジンを、過酸化物と促進剤との反応によるもの場合には、有機過酸化物と第3級アミン化合物、具体的には過酸化ベンゾイルとN,N-ジエタノール- $\alpha$ -トルイジンを、加熱による場合には、過酸化ベンゾイルまたはアゾイソブチロニトリル(AIBN)等を用いると好適である。

本発明の最大の特徴は、本発明の複合修復材に使用する充填材にある。すなわち、本発明で使用

する充填材は、

- (a) 平均粒径が1.0~100μmである非球形状粒子(A) 10~90重量%と
- (b) 平均粒径が1.0~100μmである球形状粒子(B) 45~5重量%と
- (c) 平均粒径が0.1~1.0μmである球形状粒子(C) 45~5重量%

の少なくとも3種類の充填材と充填量を組み合わせることが重要な手段である。

上記粒子(A)と粒子(B)と粒子(C)とはそれぞれ各単独では歯科用充填材として使用されることが知られている。また前記した如く前記粒子(A)と粒子径がおよそ0.02μm程度の超微粒子とを混合した充填材も知られている。しかしながら、このような公知の充填材にあっては後述する本発明の効果を期待することはできない。また大きさの異なる充填材を組み合わせて使用する技術思想はあっても、本発明を示唆するものではない。

すなわち、前記粒子(A)のみを充填材として

使用する場合は、象牙細管のような2~3μm以下の細部にまで該充填材を挿入させることはできず、充填材使用の目的を十分に達成できない。また前記特開昭57-120506号公報に提案されているように、0.5μm~80μmの粗大な粒子と0.1μm以下の超微粒子のものを組み合わせて用いるときは、前記粒子(A)または粒子(B)を各単独で使用する場合に比べると得られる複合修復材の性状は改善されるが、本発明者等の研究によれば後述する測定方法によって得られる細部充填材含有率は60%を越えることはなく、界面の密着性、密封性に関して十分な結果が得られない。

一方、本発明における前記粒子(A)、粒子(B)及び粒子(C)とを前記混合比の範囲内で混合するときは、細部充填材含有率を70%あるいはそれ以上までも高めることができる。このように細部充填材含有率を著しく高くすることができる理由は明確ではないが、前記粒子形状及び粒子径をそれぞれ異にする少くとも3種類の粒子の

組合せと各充填比が相乗的に作用し、細部充填材含有率を高めるだけでなく、歯質密着性や密封性に優れ、しかも築盛して歯冠部の形態を形成するに十分な硬さをも同時に付与すると推定している。特にこれらの性質は前記粒子(C)の標準偏差値が1.30以下の球形状粒子を使用するとき顕著に発揮される。

本発明で用いる前記粒子(A)は平均粒径が1.0~100μmの範囲にあり且つ形状が非球形状であることが必要である。該粒子(A)の平均粒径が100μmより大きいと、複合修復材を練和するとき抵抗感があり、練和は良好でないし、逆に1.0μmより小さいと細部充填材含有率を高くすることができない。また粒子(A)の比表面積は特に限定されるものではないが、一般には80m<sup>2</sup>/g以下のものが好ましい。該比表面積は小さい程練和が良好となるので最も好ましくはこの比表面積は5m<sup>2</sup>/g以下のものを用いるのが好ましい。また該粒子(A)の粒子形状は非球形状であることが必要である。この非球形状粒子であ



る必要性は本発明の複合修復材を支台歯形成用コンポジットレジンとして使用する際に歯盤性と理工学物性即ち機械的強度に著しく影響を与える点にある。例えば前記粒子(A)の平均粒子径が仮りに1.0~100μmのものであっても球形状のものを使用する場合は従来公知のコンポジットレジンに比べると優れた性状を与えるが上記歯盤性で満足することができない。従って本発明の複合修復材に前記歯盤性と理工学物性を十分に満足するためには前記粒子(A)は非球形状粒子であることが必要である。該非球形状粒子であればその性状は特に限定的ではなく、例えば繊維状、角状、棒状等が好適で、特に大きなブロックを破碎した角状を中心とする破碎物が好適である。また上記粒子(A)の充填材中に占める割合は前記相乗的な効果を発揮させるために、前記粒子(A)、(B)及び(C)の混合物中の10~90重量%となる範囲から選ぶのが好ましい。

本発明の前記粒子(A)の材質は特に限定的ではなく一般に公知のものが使用出来る。一般に好

適に使用されるものを例示すれば、例えば、酸化ジルコニウム、酸化バリウム、硫酸バリウム、酸化ランタン、酸化ハフニウム、これらの少くとも1成分を含有する複合酸化物例えばガラス等のX線不透過性無機化合物； $\alpha$ -石英、合成シリカ等の酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ホウ素、これらの少くとも1成分を含む複合酸化物等のX線透過性無機化合物等が好適に使用される。上記粒子(A)としてX線不透過性無機酸化物を使用するときは複合修復材の充填状態をX線写真によって確認出来る利点があるため好ましく、特に前記粒子(A)として上記X線不透過性無機酸化物とX線透過性無機酸化物との混合物を用いるときは、歯盤と形態付与が可能、且つX線写真を写した際に金属や歯質との区別が出来、さらにこれらの無機酸化物の混合比によってX線不透過性の程度を調節することもできるので特に好適な選択である。また上記X線不透過性無機酸化物とX線透過性無機酸化物との混合比は前記粒子(A)、(B)及び(C)の混合物中に占める

粒子(A)の割合によっても異なり一概に限定されないが一般にはX線不透過性無機酸化物が10~70重量%の範囲となるように選べば好適である。

また本発明で用いる前記粒子(B)は平均粒径が1.0~100μmである球形状粒子である。概粒径と形状は本発明の複合修復材の歯盤性及び流動性に影響を与える、更に充填材含有率を高めて、低収縮性を付与するために重要な役目をはたす。これらの目的を十分に発揮させるために上記粒子(B)の平均粒径は1.0~100μmの範囲から選ぶと好ましく、形状は球形状である必要がある。該球形の程度は一般に平均均齊度値で示される場合が多いが、本発明の前記粒子(B)にあっては一般に該平均均齊度値が0.66以上~1.0以下のものを用いるのが好ましい。また前記粒子(B)の充填材中に占める割合は上記効果を発揮させるために、前記粒子(A)、(B)及び(C)の混合物中に45~5重量%となる範囲から選ぶのが好ましい。上記粒径及び形状を有するものであれ

ば特に限定されず公知のものを使用出来るが一般には例えば酸化アルミニウム、合成シリカ、これらの成分を含むガラス等が好適に使用される。

更にまた本発明で用いる粒子(C)は、前記の如く、充填材の含有率を高め、複合材の細部への充填性を増すため平均粒径が0.1~1.0μmにあり、形状が球形状で特に粒径が良く揃っていることが好ましい。該粒子(C)の平均粒径が0.1μmより小さい粒子を用いた場合、複合修復材の流動性が良い条件では、充填材の含有率が低くなり、細部充填材含有率も高くすることができない。また該粒子(C)の粒径が1.0μmより大きくなると細部充填材含有率が十分でなく本発明の目的を達し得ない。粒径が揃っていること、つまり粒径分布が狭いことは一般に該粒子の標準偏差値で表わされるが、本発明で使用する粒子(C)の標準偏差値は1.30以下特に1.20以下のものが好ましい。該粒子(C)の形状は前記効果を最も発揮させるために球形状のものが好ましい。該球形の程度は平均均齊度値が0.66以上~1.0以下の



ものを用いるのが好適である。また該粒子（C）の充填材中に占める割合は上記効果を発揮させるために、前記粒子（A）、（B）及び（C）の混合物中に45～5重量%となる範囲から選ぶのが好ましい。

上記粒径及び形状を有するものであれば特に限定されず如何なる材質のものを使用してもよいが一般には合成シリカ；周期律表第Ⅰ族、同第Ⅱ族、同第Ⅲ族、又は同第Ⅳ族の金属酸化物とシリカとよりなる複合酸化物例えばガラスが好適に使用される。

本発明の複合修復材は前記のように重合性单量体、充填材及び重合開始剤を含むものであるがこれらの各成分の混合比は特に限定されず必要に応じて決定すればよい。一般には複合修復材中に充填材が70～95重量%の範囲となるように、また重合開始剤は重合性单量体に対して0.5～3.0重量%の範囲となるように選べば好適である。

また本発明の複合修復材は前記重合性单量体、充填材及び重合開始剤の他に、一般に使用される

添加剤例えば顎料、重合禁止剤、分散剤等を添加することは、必要に応じて適宜実施できる。

#### （発明の効果）

本発明によって得られる複合修復材は、歯科分野に使用したとき充填材含有率を80重量%以上まで高めることができるので、重合硬化時の体積収縮率が少なく、また硬化後における熱膨張係数も著しく小さく、さらに機械的強度にも優れた性能を有し、且つX線透視性をも具備できる。特にこのように80重量%以上にも達する高い充填材含有率にもかかわらず、本発明による修復材は、歯齦腔内の細部にまでゆきわたる流動性を失うことなく、また、細部に充填された修復材中の充填材含有率も高く、歯質との密着性に優れ、さらに、歯冠部の形態付与をする際の操作性も保持されるという、従来の歯科用複合材料にみられない優れた性能を有するものであり、その効果は顯著である。

#### （実施例）

以下、実施例によりさらに詳しく本発明の内容

を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本文中並びに実施例中に示した材料の性状に関する諸量の定義及びそれらの測定方法については次のとおりである。

#### （1）粒子径及び粒子径分布の標準偏差値

粉体の走査型あるいは透過型電子顕微鏡写真を撮り、その写真的単位視野内に観察される粒子の数（n）、及び粒子径（直徑×1）を求め、次式により算出される。

$$\text{標準偏差値} = \frac{\bar{X} + \sigma_{n-1}}{\bar{X}}$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{数平均径})$$

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

#### （2）粒子の平均均齊度値

粉体の走査型電子顕微鏡写真を撮り、その写

真的単位視野内に観察される、粒子の数（n）、粒子の最大幅を長径（L）、この長径に直交する方向での最大幅を短径（B）として、n、L、Bを求め、次式により算出される。

$$\text{平均均齊度値} = \frac{\sum_{i=1}^n B_i / L_i}{n}$$

#### （3）比表面積

栗田化學器機工業株式会社、迅速表面積測定装置SA-1000を用いた。測定原理はBET法である。

#### （4）圧縮強度

ベースト状複合修復材を37℃で30分間重合させた後、37℃、水中24時間浸漬したものを試験片とした。その大きさ、形状は直徑4mm、高さ10mmの円柱状のものである。この試験片を試験機（東洋ボードワイン製、UTM-5T）に装着し、クロスヘッドスピード10mm/minで圧縮強度を測定した。

#### （5）引張強度



ベースト状複合修復材を37℃で30分間重合させた後、37℃、水中24時間浸漬したものを試験片とした。その大きさ、形状は直径6mm、高さ6mmの円柱状のものである。この試験片を試験機（東洋ボードワイン製、UTM-5T）に接着し、クロスヘッドスピード10mm/minで引張強度を測定した。

#### (6) 曲げ強度

ベースト状複合修復材を37℃で30分間重合させた後、37℃の水中に24時間浸漬したものを試験片とした。その大きさ、形状は、 $2 \times 2 \times 25\text{mm}$ の角柱状のものである。曲げ試験は、支点間距離20mmの曲げ試験装置を東洋ボードワイン製、UTM-5Tに接着して行い、クロスヘッドスピード0.5mm/minとした。

#### (7) 表面硬度

ベースト状複合修復材を37℃で30分間重合させた後、37℃、水中24時間浸漬したものを試験片とした。その大きさ、形状は $2.5 \times 1.0 \times 1.0\text{mm}$ の板状のものである。測定はミク

ロブリネル硬さ試験用いた。

#### (8) 热膨張係数

ベースト状複合修復材を37℃で24時間重合させたものを試験片とした。その大きさ、形状は、圧縮試験に用いたものと同じである。測定は、理学電機社製のThermoflexを用い、20℃～50℃の間の線膨張率によって求めた。

#### (9) 吸水率

ベースト状の複合修復材を37℃で30分間重合させた後、研磨紙（日本研紙、1000番）で表面を研磨した後、37℃の無水硫酸マグネシウムデシケータ中に恒量になるまで保存した。その後、37℃の水中に浸漬し、24時間後の重量を測定した。増加重量( $\Delta g$ )を浸漬前の試験片の表面積( $\Delta S$ )で除した値を吸水率とする。この試験片の大きさ、形状は、 $1.0 \times 1.0 \times 1.0\text{mm}$ の板状である。

#### (10) ベースト流動量

内径5mm、長さ20mmで、出口径が1mmのプラスチックシリングに約0.2mlのベースト状

複合修復材を填入し、ピストンをシリンドーに約3mm押し込み、ストッパーでピストンを固定したから、ピストンに700gの荷重をかけ、ダイヤルゲージを取り付けた。ここで用いたピストンは、外径5mm、長さ7.0mmのプラスチック製、ただし、複合材に接する部分はゴム製であった。ストッパーを外してから10秒後のピストンの移動距離をダイヤルゲージで測定し、その長さをベースト流動量として表わした。移動距離が大きい程、流れ易く粘度の低い複合修復材であることを示す。

#### (11) 圧接充填率

内径4mm、長さ12mm、出口径1mmのプラスチック製シリンドーと、外径4mm、長さ7.0mmのプラスチック製ピストンを用いた。ただし、ピストンには半径1mmで中心角40°の橢円状の溝を縦に4本つけ、ピストンの横断面が十字形になるようにした。23℃の室内で、シリンドーにベースト状複合修復材を気泡が入らないように構杯まで充填した。その後、ピストンを

毎秒1mmの速度で押し、シリンドーの出口より押し出したベースト状複合修復材の長さを測定した。この操作を5回繰り返し、その流出長さの平均値をLmmとし、圧接充填率を次式により算出した。

$$\text{圧接充填率} = \frac{L}{12} \times 100 (\%)$$

歯盤や形態の付与が困難で圧接しにくい複合修復材は、ピストンの溝より出し易く、シリンドーの出口に流れてくる複合修復材の量が少くなり、圧接充填率が低くなる。

#### (12) 細部充填材含有率

新鮮牛歯の歯根側から約5mmのところを切断し歯髓を抜いた。その歯髓腔を35%のオルトリソ酸水溶液で30分間エッティングしてから水洗し、超音波洗浄器で10分間水洗した。さらに、メタノールで洗った後エアブローで乾燥した。このように処理した5本の牛歯に、歯根側からベースト状複合修復材を歯科修復材充填用シリングで充填し、さらに3mmの厚さに盛り上



げた後、ポリプロピレンフィルム（厚さ50μm）でカバーした。このカバーの上から5kgの荷重を1分間かけた後37℃で12時間重合させた。これを12N塩酸水溶液中に25℃で7日間放置して、歯質部分を完全に溶解除去することにより硬化複合修復材のみを回収し、水洗後、さらに象牙細管に相当する細い繊維状の部分と歯髓腔に相当する部分とに選別した。この中、細い繊維状の部分にさらにメタノールで洗浄し、風乾後、減圧下に12時間乾燥した。このようにして得られた繊維状の硬化体を熱天秤（島津社製、DT-30）を用いて、700℃における重量減少率から硬化体中に含まれる無機充填材の含有率を百分率として算出し、細部充填材含有率とした。

#### 4 重合収縮率

1端の内径が2mm、他の1端が内径が1.5mmで、長さが24.000mmのバイレックスガラス管に、離型剤とてけシリコンオイルを塗布しよく拭き取った。23℃の室内で練和した複合修

復材をこのガラス管に一杯にまで充填し、37℃の恒温室内に3時間保存した。3時間後、23℃の室内で室温まで冷却した後複合修復材を取り出し、その長さをマイクロメーターで測定した。この長さとガラス管の長さとの差を、ガラス管の長さで除した値を100倍したものを重合収縮率とした。

#### 実施例1

平均粒径9μm、平均均齊度値0.35のα-石英粉末（非球形状の粉碎品）を1重量%のターメタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理したものを表面処理充填材（A-1）とする。

平均粒径17μm、平均均齊度値0.37のジルコニア粉末（非球形状品）（半井化学社製、試薬特級）を、（A-1）と同様にして表面処理したものを表面処理充填材（A-2）とする。

平均粒径10μm、平均均齊度値0.96の球状のアルミナ（播磨耐火煉瓦社製）を、（A-1）と同様にして表面処理したものを表面処理充填材（B-1）とする。

エチルシリケート（日本コルコート社製）350gをメタノール20mlに溶かした溶液をA液とし、28%のアンモニア水0.9gとメタノール3.6mlの混合溶液をB液とする。A液とB液は20℃に保ち、B液を羽根付攪拌棒を取り付けた攪拌機で攪拌しながら、A液をB液に毎分7mlの速度で滴下した。滴下量が増えるに従い、B液は白色となつた。この白色溶液をロータリーエバボレーターにかけ、溶液を除去し、白色粉末を得た。この粉末を1000℃で1時間焼成したものは、粒子径範囲0.21～0.35μm、平均粒子径0.25μm、標準偏差1.08及び粒子の平均均齊度値0.99の球形状粉末であった。この粉末を5重量%のターメタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理したものを、表面処理充填材（C-1）とする。

トリエチレングリコールジメタクリレート（以下、TEGDMAと言う）28重量部と2,2-ビス[4-(ターメタクリロキシ-4-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン（以下Bis-

GMAと言う）42重量部と、テトラメチロルメタントリアクリレート（以下TMM3Aと言う）70重量部とを、混合し2部分に分割した。その後一方にはN,N-ジエタノール-4-トルイジン1.5重量部を、他の部分には過酸化ベンゾイル1.8重量部を混合した。それをペーストA用、ペーストB用重合性单量体とする。

充填材の40重量部を（A-1）、20重量部を（A-2）、20重量部を（B-1）とし、更に20重量部を（C-1）とする充填材に、ペーストA用重合性单量体またはペーストB用重合性单量体を配合し、アルミナ乳鉢で充分練和することによりそれぞれペーストAまたはペーストB複合修復材を得た。この際、複合修復材のシラン処理充填材の含有量はB6.2重量%で、ペーストの粘度は操作上適正であった。

この複合修復材のペースト流動量は、1.7mm、圧接充填率93.5%、細部充填材含有率73%、重合収縮率0.16%であった。

上記のペーストAとペーストBを等量取り30



秒間室温で練和し硬化させたものについて特性を測定した結果、熱膨張係数  $18.0 \text{ ppm}/\text{℃}$ 、吸水率  $0.18 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 、表面硬度  $70.0$ 、圧縮強度  $3820 \text{ Kg}/\text{cm}^2$ 、引張強度  $620 \text{ Kg}/\text{cm}^2$ 、曲げ強度  $1210 \text{ Kg}/\text{cm}^2$  であった。

## 実施例 2～10

平均粒子径  $5 \mu\text{m}$ 、平均均齊度値  $0.33$  の硫酸バリウム（和光純薬社製、試薬特級）を 1 重量% のテメタクリロキシプロピルトリメトキシランで表面処理したものを、表面処理充填材（A-3）とする。

平均粒子径  $40 \mu\text{m}$ 、平均均齊度値  $0.35$  の  $\alpha$ -石英（龍媒社製、クリスタライト）を（A-1）と同様にして表面処理したものを（A-4）とする。

平均粒子径  $20 \mu\text{m}$ 、平均均齊度値  $0.46$  のジルコニア（マグネシウムエレクトロン社製）を（A-1）と同様にして表面処理したものを（A-5）とする。

平均粒子径  $50 \mu\text{m}$ 、平均均齊度値  $0.97$  のア

ルミナ（播磨耐火煉瓦社製）を（A-1）と同様にして表面処理したものを（B-2）とする。

平均粒子径  $10 \mu\text{m}$ 、平均均齊度値  $0.97$  のシリカ（播磨耐火煉瓦社製）を（A-1）と同様にして表面処理したものを（B-3）とする。

平均粒子径  $18 \mu\text{m}$ 、平均均齊度値  $0.95$  のガラスピーズ（東芝パロティーニ社製）を（A-1）と同様にして表面処理したものを（B-4）とする。

実施例 1 記載の（C-1）の製造法において、A 液と B 液の温度を  $25^\circ\text{C}$  とし、A 液の滴下速度を毎分  $18 \text{ mL}$  とした以外は全て（C-1）の製造法と同様の方法で、粒子径範囲  $0.20 \sim 0.60 \mu\text{m}$ 、平均粒子径  $0.31 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $1.61$ 、及び粒子の平均均齊度値  $0.80$  の球形状粉末を得た。その後、（C-1）と同様の方法で表面処理したものを（C-2）とする。

実施例 1 の表面処理充填材（A-1）及び／または（C-1）と重合性单量体、Bis-GMA 及び TEGDMA、及び／または（A-3）、

（A-4）、（A-5）、（B-2）、（B-3）、（B-4）、及び／または（C-2）、及び／または、テトラメチロールメタンテトラアクリレート（以下 TMM4A と言う）を用い、実施例 1 と同様な方法でペーストを調製し、ペースト流動量、圧接充填率及び細部充填材含有率を測定した。さらに硬化させた複合修復材の物性を測定し、その結果をまとめて表-1 に示す。



表-1

| 序<br>番<br>号 | 充 填 材 の 组 成        |                        |                       | 重合性单量体の組成             |                 |                 |                | ペーストの性質       |                   |                     |                  | 硬化した複合修復材の性質        |                  |                       |            |                              |                               |                               |                               |
|-------------|--------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|----------------|---------------|-------------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|-----------------------|------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|             | 粗粒状<br>粒子<br>(Wt%) | XRD不透<br>通性粒子<br>(Wt%) | 大きい粗<br>粒性粒子<br>(Wt%) | 小さい粗<br>粒性粒子<br>(Wt%) | Bi-GMA<br>(Wt%) | TEGDMA<br>(Wt%) | TMM3A<br>(Wt%) | TMM4<br>(Wt%) | 充填材<br>含有率<br>(%) | ペースト<br>流動性<br>(mm) | 圧接<br>充填率<br>(%) | 細部充填<br>切合有率<br>(%) | 重合<br>収縮率<br>(%) | 熱膨脹<br>係数<br>(ppm/°C) | 硬さ<br>(邵氏) | 吸水率<br>(mg/cm <sup>2</sup> ) | 圧縮強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 引張強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 曲げ強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) |
| 2           | (A-1)              | (A-3)                  | (B-2)                 | (C-1)                 |                 |                 |                |               | 85.8              | 1.5                 | 71               | 70                  | 0.20             | 18.4                  | 68         | 0.21                         | 3650                          | 598                           | 1110                          |
| 3           | (A-4)              | (A-5)                  | (B-3)                 | (C-1)                 |                 |                 |                |               | 88.5              | 1.6                 | 81               | 69                  | 0.18             | 18.0                  | 70         | 0.15                         | 3810                          | 607                           | 1210                          |
| 4           | (A-1)              |                        | (B-2)                 | (C-2)                 |                 |                 |                |               | 85.7              | 1.6                 | 72               | 64                  | 0.19             | 18.2                  | 70         | 0.17                         | 3700                          | 580                           | 1080                          |
| 5           | (A-1)              |                        | (B-1)                 | (C-1)                 |                 |                 |                |               | 86.7              | 1.7                 | 77               | 71                  | 0.17             | 18.5                  | 69         | 0.19                         | 3530                          | 545                           | 1090                          |
| 6           | (A-1)              | (A-2)                  | (B-1)                 | (C-1)                 |                 |                 |                |               | 86.3              | 1.7                 | 89               | 73                  | 0.16             | 18.1                  | 70         | 0.18                         | 3850                          | 615                           | 1120                          |
| 7           | (A-1)              | (A-2)                  | (B-1)                 | (C-1)                 |                 |                 |                |               | 85.9              | 1.7                 | 85               | 73                  | 0.17             | 18.4                  | 70         | 0.19                         | 3900                          | 550                           | 1050                          |
| 8           |                    | (A-2)                  | (B-1)                 | (C-1)                 |                 |                 |                |               | 87.1              | 1.6                 | 84               | 72                  | 0.18             | 18.0                  | 70         | 0.17                         | 3910                          | 614                           | 1260                          |
| 9           | (A-1)              | (A-2)                  | (B-1)                 | (C-1)                 |                 |                 |                |               | 86.0              | 1.6                 | 90               | 72                  | 0.17             | 18.2                  | 71         | 0.19                         | 3800                          | 610                           | 1150                          |
| 10          |                    | (A-5)                  | (B-1)                 | (C-1)                 |                 |                 |                |               | 86.5              | 1.7                 | 91               | 72                  | 0.18             | 18.0                  | 72         | 0.16                         | 3750                          | 595                           | 1180                          |

## 比較例 1 ~ 4

超微粒子シリカ（エアロジル社製、エロジル1300）、BET比表面積130m<sup>2</sup>/gで平均粒子径約1.6μmを、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10重量%で表面処理したものを表面処理エロジルとする。

重合性单量体、Bi-GMA、TEGDMA、TMM3A及び表面処理充填材（A-1）、（B-3）、（B-4）、（C-1）、（C-2）、及び／または表面処理エロジルを用い、実施例1と同様の方法でペーストを調製し、ペースト流動性、圧接充填率及び細部充填材含有率、重合収縮率を測定した。さらに、硬化させた複合修復材の物性を測定した結果をまとめて表-2に示す。



表-2

| 比<br>重<br>鋼<br>材<br>(Wt%) | 元鋼材の組成       |                       |                     |                     | ペーストの性質       |                   |                        |                  | 硬化した複合修復材の性質        |                    |  |                 |            |                               |                               |                               |
|---------------------------|--------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------|-------------------|------------------------|------------------|---------------------|--------------------|--|-----------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                           | 高錳鋼<br>(Wt%) | XMn13<br>高錳鋼<br>(Wt%) | 大高錳<br>高錳鋼<br>(Wt%) | 小高錳<br>高錳鋼<br>(Wt%) | エロジル<br>(Wt%) | 充填材<br>量<br>(Wt%) | ペースト<br>液<br>量<br>(ml) | 充填<br>率<br>(Wt%) | 充填<br>率<br>百分率<br>% | 重<br>合<br>率<br>(%) | 熱膨脹<br>率<br>( $\mu\text{m}/\text{cm}/\text{C}$ ) | 硬<br>さ<br>(HRB) | 吸水率<br>(%) | 引張強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 引張強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 曲げ強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) |
| 1<br>80                   | A-1<br>-     | B-3<br>20             | -                   | -                   | 79.3          | 0.7               | 57                     | 0                | 0.45                | 21.1               | 40   | 0.31            | 2430       | 492                           | 860                           |                               |
| 2                         | -            | -                     | -                   | C-1<br>100          | -             | 73.1              | 1.1                    | 53               | 42                  | 0.98               | 28.5   | 43              | 0.50       | 3370                          | 510                           | 1030                          |
| 3<br>40                   | A-1<br>40    | -                     | -                   | C-2<br>60           | -             | 79.8              | 1.6                    | 81               | 59                  | 0.51               | 22.8   | 64              | 0.30       | 2780                          | 481                           | 1050                          |
| 4<br>48                   | A-1<br>48    | -                     | B-4<br>32           | -                   | 22            | 75.9              | 1.5                    | 60               | 10                  | 0.81               | 33.9   | 50              | 0.41       | 2630                          | 410                           | 860                           |

## 手続補正書

昭和60年10月4日

特許庁長官 宇賀道郎殿

## 1. 事件の表示

特願昭60-10926号

## 2. 発明の名称

複合修復材

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 山口県徳山市御影町1番1号

名称 (318) 徳山曹達株式会社

代表者 尾上康治

## 4. 補正命令の日付 自発

## 5. 補正により増加する発明の数 なし

## 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 7. 補正の内容

## (1) 同第11頁6行目

「等の」を「赤外線等の」に補正する。

## 2. 同第11頁9行目~第11頁下から3行目

「例えば 光エネルギー……用いると好適である。」

を次のように補正する。

「例えば、光エネルギーによる場合には、公知の光増感剤が使用できる。光増感剤としては、ジアセチル、アセチルベンゾイル、ベンジル、2, 3-ベンタジオン、2, 3-オクタジオン、4, 4'-ジメトキシベンジル、 $\alpha$ -ナフチル、 $\beta$ -ナフチル、4, 4'-オキシベンジル、カシファーキノン、9, 10-フェナントレンキノン、アセナフテンキノン等の $\alpha$ -ジケトン；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル；2, 4-ジエトキシオキサンソーン、メチルチオキサンソーン等のチオキサンソーン化合物等；ベンゾフェノン、P, P'-ジメチルアミノベンゾフェノン、P, P'-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物が好適に使用される。

特  
60.1



これらの光増感剤の添加量は全重合性単量体量に対して0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部が好適である。

また、光硬化を行なう場合には、光増感剤と同時に硬化促進剤を添加することができる。硬化促進剤としてはジメチルバラトルイジン、N,N'-ジメチルベンジルアミン、N-メチルジブチルアミン、ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアミン化合物；ジメチルホスフアイト、ジオクチルホスフアイト等のホスフアイト化合物；及びナフテン酸コバルトなどのコバルト系化合物；バルビツール酸、5-エチルバルビツール酸、2-チオバルビツール酸等のバルビツール酸類などが好適に使用される。硬化促進剤の添加量は全重合性単量体量に対して0.05～5重量部、好ましくは0.1～1重量部であることが好適である。

光硬化の場合は、公知の方法、例えば高圧、中圧、低圧水銀灯による紫外線；ハロゲンランプ、キセノンランプ等による可視光線を照射さ

ることにより硬化させることができる。

過酸化物と促進剤との反応によるものの場合にも、公知のものが何ら制限なく使用し得る。過酸化物としては、例えば、ジベンゾイルバーオキサイド、ジラウロイルバーオキサイド、ジ-tert-ブチルバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルバーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルハイドロバーオキサイド、tert-ブチルバーオキシベンゾエート等が好適に使用される。また促進剤としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ビリジン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-P-キシリジン、N,N-ジヒドロキシエチル-P-トルイジン等が好適に使用される。

さらにまた、加熱による場合の重合開始剤としては、過酸化ベンゾイルまたはアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)等を用いると好適である。」

(3) 同第16頁4行目

「ガラス」を「バリウムガラス、ストロンチウムガラス」に補正する。

(4) 同第22頁11～12行目：第23頁1～2行目：第23頁9～10行目：第23頁下から4～3行目

「ペースト状複合修復材……重合させた後」を「重合開始剤の種類に応じて、ペースト状複合修復材を37℃で30分間重合させるか、又は市販の可視光照射器「オプティラックス」

(デメトロン社製)を用い、1分間光照射して重合させた後」に補正する。

(5) 同第24頁3～4行目

「ペースト状複合修復材……硬化させたもの」を「重合開始剤の種類に応じて、ペースト状複合修復材を37℃で24時間重合させるか、又は前記の可視光照射器を用いて、1分間照射して重合させたもの」に補正する。

(6) 同第24頁9～10行目

「ペースト状の複合修復材を37℃で30分間重合させた後」を「重合開始剤の種類に応じ

て、ペースト状複合修復材を37℃で30分間重合させるか、又は前記の可視光照射器を用いて1分間照射して重合させた後」に補正する。

(7) 同第27頁3行目

「1分間かけた後」の次に「重合開始剤の種類に応じて、可視光照射器を用いて1分間光照射して重合するか、又は」を挿入する。

(8) 同第28頁2行目

「3時間保存した。」を「3時間保存するか、又は1分間光照射を行なった。37℃の恒温室に保存した場合には、」に補正する。

(9) 同第30頁3行目

「70重量部」を「30重量部」に補正する。

(10) 同第33頁

実施例2～10の後に、次の実施例11を補正する。

「実施例11

エチルシリケート(日本コルコート社製)350gを、メタノール2.0Lに溶かし、水30gを加え、60℃にまで加熱した後、室温まで



冷却した溶液をA液とする。ストロンチウム金属22g(半井化学社製)を、500mLの精製メタノールに加えて、ストロンチウムとメタノールとを反応させる。この反応溶液をB液とする。28%のアンモニア水0.9Lとメタノール3.6Lの混合溶液をC液とする。

B液をA液に、攪拌しながら加えた。この溶液をD液とし、C液とD液を20℃に保ち、C液を羽根付攪拌棒を取り付けた攪拌棒で攪拌しながら、D液をC液に毎分7mLの速度で滴下した。滴下量が増えるに従い、C液は白色となった。この白色溶液をロータリーエバボレーターにかけ、溶液を除去し、白色粉末を得た。この粉末を1000℃で1時間焼成したものは、粒子径範囲、0.25～0.40μm、平均粒子径0.33μm、標準偏差1.10及び粒子の平均均齊度0.99の球形状粉末であった。この粉末を、5重量%のターメタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理したものを、表面処理充填材(C-3)とする。

実施例1の表面処理充填材(A-1)と(B-1)及び重合性单量体、及び(C-3)を用い、実施例1と同様な方法でペーストを調整し、ペースト流動量圧接充填率及び細部充填材含有率を測定した。さらに、硬化させた複合修復材の物性を測定し、その結果をまとめて表-1に示す。」

## 00 同第34頁表-1

表-1の最下段に次の実施例1-1の欄を追加する。

| 実験番号 | 充填材の組成         |                       |                      |                      | 重合性单量体の組成 |        |        |        | ペーストの性質             |                      |                  |                     | 硬化した複合修復材の性質        |                      |                |            |                  |                  |                  |
|------|----------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------|--------|--------|--------|---------------------|----------------------|------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------|------------|------------------|------------------|------------------|
|      | 非球形粒子<br>(wt%) | X線不透<br>過性粒子<br>(wt%) | 大きい球<br>形粒子<br>(wt%) | 小さい球<br>形粒子<br>(wt%) | Bis-GMA   | TGDPMA | TGICMA | TGMPMA | 充填材<br>含有率<br>(wt%) | ペースト<br>粘度<br>(Pa·s) | 圧接<br>充填率<br>(%) | 細部充填<br>材含有率<br>(%) | 粗部充填<br>材含有率<br>(%) | 引張<br>強度<br>(kg/cm²) | 硬度<br>(kg/cm²) | 吸水率<br>(%) | EE強度<br>(kg/cm²) | 引張強度<br>(kg/cm²) | 曲げ強度<br>(kg/cm²) |
| 11   | (A-1)<br>40    | 0                     | (B-1)<br>30          | (C-3)<br>30          | 42        | 28     | 30     | 0      | 86.9                | 1.7                  | 77               | 71                  | 0.17                | 18.2                 | 69             | 0.18       | 3520             | 571              | 1110             |



## 回 同第35頁比較例の前に次の実施例12~16

を挿入する。

## 「実施例12~16

実施例1~11記載の表面処理充填材(A-1)、(A-3)、(A-4)、(B-3)、(C-1)、(C-2)、及び~~大~~小(=C-3)と、TEGDMA 28重量部と、Bis-GMA 42重量部とTMH3A 30重量部とからなる重合性单量体に、表-2記載の重合開始剤を溶解せしめたものを用い、実施例1と同様な方法でペーストを調製し、ペースト流動量、圧接充填率及び細部充填材含有率を測定した。さらに硬化させた複合修復材の物性を測定し、その結果をまとめて、表-2に示す。

表-2

| 充填材の組成         | 重合開始剤                 |                     |                    |                    | ペーストの性質                 |                                |              |             |            | 硬化した複合修復材の性質 |         |           |        |        |            |             |             |
|----------------|-----------------------|---------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------|-------------|------------|--------------|---------|-----------|--------|--------|------------|-------------|-------------|
|                | アルキルアミノモノマー(=A-1)(w%) | アクリル酸モノマー(=A-3)(w%) | 大さく性モノマー(=A-4)(w%) | 小さな性モノマー(=B-3)(w%) | 光増感剤(=C-1)(w%)          | 還元剤(=C-2)(w%)                  | 光増感剤含有率(=w%) | ペースト流動量(cm) | 圧接充填率(=w%) | 細部充填材含有率(%)  | 重合收率(%) | 熱離脱温度(°C) | 脆さ(GE) | 吸水率(%) | ESR(0e/cm) | 引張強度(0e/cm) | 白光強度(0e/cm) |
| 12<br>40<br>40 | (A-1)<br>20           | (A-3)<br>20         | (B-3)<br>20        | (C-1)<br>20        | カンファーキノン<br>0.5         | ジメチルペラト<br>ルイジン<br>0.5         | 88.6         | 1.6         | 76         | 74           | 0.17    | 18.3      | 69     | 0.19   | 3670       | 575         | 1085        |
| 13<br>40<br>40 | (A-1)<br>10           | (A-3)<br>20         | (B-3)<br>30        | (C-2)<br>30        | α-ナフチル<br>0.5           | N-メチルペラト<br>ルアミン<br>0.5        | 85.9         | 1.7         | 73         | 71           | 0.17    | 19.1      | 70     | 0.17   | 3855       | 541         | 1091        |
| 14<br>40<br>40 | (A-1)<br>10           | (A-3)<br>30         | (B-3)<br>20        | (C-1)<br>20        | ベンゾインエ<br>チルエーテル<br>0.8 | ジメチルペラト<br>ルイジン<br>0.8         | 87.1         | 1.5         | 81         | 70           | 0.13    | 17.5      | 74     | 0.14   | 3910       | 508         | 1013        |
| 15<br>50<br>50 | (A-1)<br>0            | (A-3)<br>20         | (B-3)<br>30        | (C-2)<br>30        | メチルチオキ<br>サンノン<br>0.8   | NN'-ジメチ<br>ルベンジルアミ<br>ン<br>0.8 | 85.3         | 1.4         | 87         | 73           | 0.15    | 16.9      | 72     | 0.16   | 3810       | 528         | 1098        |
| 16<br>40<br>40 | (A-1)<br>10           | (A-3)<br>20         | (B-3)<br>30        | (C-3)<br>30        | カンファーキ<br>ノン<br>0.5     | ジメチルペラト<br>ルイジン<br>0.5         | 86.1         | 1.7         | 93.4       | 71           | 0.18    | 19.1      | 70     | 0.21   | 3690       | 591         | 1106        |

